

Série A, N° 19
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Michel MONCEL

1^{re} THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE REACTION
DANS L'ETAT SOLIDE.

2^e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *1963* devant la Commission d'examen

M. BENARD	Président
M. CHAPELLE	} Examineurs
M. GUERIN	

IMPRIMERIE
R. FOULON & C^{ie}
29, RUE DEPARCIEUX, 29
PARIS — 1963

Série A, N° 19
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Michel MONCEL

1^{re} THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE REACTION
DANS L'ETAT SOLIDE.

2^e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

M. BENARD	Président
M. CHAPELLE	} Examineurs
M. GUERIN	



IMPRIMERIE
R. FOULON & C^{ie}
29, RUE DEPARCIEUX, 29
PARIS — 1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure	EICHHORN	T	Botanique
DE BROGLIE ...	T	Théories physiques	DE CUGNAC ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées	Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés	THELLIER	T	Physique du Globe
PRÉVOST	T	Chimie organique	L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie	PONCIN	T	Mécanique générale
TEISSIER	T	Zoologie	DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)	QUELET	T	Chimie organique
AUGER	T	Physique quantique et Relativité	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
MONNIER	T	Physiologie générale	CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire
PIVETEAU	T	Paléontologie	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)	JUNG	T	Pétrographie
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique
LAFFITTE	T	Chimie générale	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
FAVARD	T	Géométrie supérieure	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
COULOMB	T	Physique du Globe	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
Mlle COUSIN ...	T	Biologie animale (S.P.C.N.)	DESTOUCHES ...	T	Théories physiques
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale	AMIEL	T	Chimie générale
DRACH	T	Zoologie	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)	J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique)
ÉPHRUSSI	T	Génétique	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	MAY	T	Zoologie (Orsay)
GAUTHERET ...	T	Biologie végét. (P.C.B.)	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
R. LUCAS	T	Recherches physiques	FELDMANN	T	Biologie végétale marine
A. THOMAS ...	T	Biologie cellulaire	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
ARNULF	T	Optique appliquée	JOST	T	Physiologie comparée
MORAND	T	Physique Enseignement	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	CHOUARD	T	Physiologie végétale
DANJON	T	Astronomie	MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
PETIT	T	Biologie maritime	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique	NORMANT	T	Synthèse organique générale
GALLIEN	T	Embryologie			

BÉNARD T Chimie minérale
 BLIVAT T Botanique (E.N.S.)
 DUGUÉ T Statistiques mathématiques
 SOULAIRAC T Psychophysiologie
 ILRICH T Physiologie végétale
 MARÉCHAL T Optique théorique et appliquée
 KIRRMANN T Théories chimiques
 HADEFAUD T Botanique
 Mlle LE BRETON T Physiologie de la nutrition
 SALEM T Mathématiques générales
 LELONG T Application de l'analyse à la géométrie
 DEVILLERS T Anatomie et Histologie comparées
 HRESMANN T Topologie algébrique
 RANÇON T Physique (S.P.C.N.)
 LANGEAUD T Géographie physique et Géologie dynamique
 BODEMENT T Mathématiques (M.P.C.)
 RISOT T Technique Mathém. de la Physique
 ROCH T Géologie
 SCHATZMAN T Astrophysique
 FERMIER T Paléontologie stratigraphique
 ZAMANSKY T Mathématiques générales
 LENNUIER T Physique (M.G.P.)
 RIZET T Génétique (Orsay)
 ROUTHIER T Géologie appliquée
 Mme TONNELAT T Physique théorique
 DIXMIER T Mathématiques (M.P.C.)
 SOUCHAY T Chimie générale
 AIGRAIN T Electrotechnique générale
 BRUSSET T Chimie systématique
 M. LÉVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
 Mme CHAIX T Chimie biologique
 Mme HUREL-PY T Biologie végétale (P.C.B.)
 PIAUX T Chimie (M.P.C.)
 BRUN T Mécanique théorique des fluides
 LEDERER T Chimie biologique
 Mme DUBREIL T Mathématiques (Agrég.)
 Mme LELONG T Mathématiques (E.N.S.)
 BELLAI T Géologie (S.P.C.N.)
 COTTE T Physique électricité
 L.-E. DUBOIS T Chimie organique
 LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.)
 A. MICHEL T Chimie minérale (Orsay)
 OLMER T Energétique générale
 ROUAULT T Electricité (Orsay)
 GAUTHIER T Mécanique appliquée
 BARCHIEWITZ T Chimie physique
 BROSEL T Physique atomique
 BUSER T Physiologie comparée
 CAMUS T Physiologie végétale (B.M.P.V.)
 CASTAING T Physique (Orsay)
 CURIEN T Minéralogie et Cristallographie

MOYSE T Physiologie végétale (Orsay)
 NOIROT T Evolution des Etres org.
 PANNETIER T Chimie générale (Orsay)
 POSSOMPES T Zoologie
 PULLMANN T Chimie théorique
 TEILLAC T Physique nucléaire et Radioactivité
 TONNELAT T Biologie physico-chimique
 VILLE T Econométrie
 WILLEMART T Chimie (P.C.B.)
 DODE T Chimie (Orsay)
 FREYMAN T Recherches physiques
 GUINCHET T Biol. vég. S.P.C.N. (Orsay)
 ROLLET T Chimie (P.C.B.)
 Mlle JOSIEN T Chimie (S.P.C.N.)
 CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie des groupes
 ARNOULT T Electronique (Orsay)
 CHAPELLE T Physique (Orsay)
 DELANGE T Mathématiques (Orsay)
 DENY T Mathématiques générales (Orsay)
 GERMAIN T Mécanique théorique des fluides
 G. LUCAS T Géologie
 ALLARD T Chimie physique
 BERTHELOT T Physique fondament. des hautes énergies (Orsay)
 BRICARD T Météorologie et Physique de l'Atmosphère
 Mme ALBE-FESSARD T Psychophysiologie
 FRIEDEL T Physique des Solides (Orsay)
 M. JULIA T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
 LENDER T Biologie animale (S.P.C.N., Orsay)
 MAGAT T Physico-chimie des radioéléments
 Mlle QUINTIN T Electrochimie
 MONOD T Chimie du métabolisme
 BENOIT T Physiol. anim. (Orsay)
 DE POSSEL T Analyse numérique
 CHARLOT T Chimie analytique
 HAÏSSINSKY T Radiochimie
 LEMÉE T Physiol. vég. B.M.P.V. (Orsay)
 GUÉRIN T Chimie M.P.C. (Orsay)
 M. CHATELET T Chimie (P.C.B.)
 JEAN T Physique nucl. (Orsay)
 MATTIER T Physique S.P.C.N. (Orsay)
 L. MICHEL T Phys. théor. des Hautes Energies (Orsay)
 BERGERARD T Zoologie (Orsay)
 BERTIN T Electronique (Orsay)
 BOUSSIÈRES T Chimie des Radioéléments (Orsay)
 Mme COUTURE T Thermodynamique et Mécanique physique

ELLENBERGER ..	T	Géologie appliquée sur le terrain	Mlle VEIL	Physiologie générale
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)	LWOFF	T Microbiologie
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)	SIESTRUNCK ...	T Mécanique physique et expérimentale
STOLKOWSKI ...		Physiologie générale	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires
ACHER		Chimie biologique (Orsay)	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)	CABANNES	T Mécanique générale
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
BOURREAU		Botanique	CAIRE	Géographie physique et Géologie dynamique
D. CURIE		Physique (M.G.P.)	COMOLET	T Mécanique des fluides
DURAND-DELGA ..		Géologie	CORABCEUF	Physiologie animale
FREON	T	Chimie organ. (Orsay)	DELLOUE	Physique de l'exosphère
HELLER	T	Physiologie végétale	GORENFLOT ...	Botanique II (Orsay)
TORTRAT	T	Calcul des probabilités	HOUILLOIN	Biologie animale (P.C.B.)
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)	J. JULLIEN	Chimie (P.C.B.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)	MALGRANGE ...	T Tech. math. de la Phys.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire	OLIVIER	Anthropologie
Mlle FOURCROY ..		Biologie végétale (S.P.C.N.)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	BLANC-LAPIERRE	Physique E.N.S. (Orsay)
			CHEVANGEONT ..	T Botanique (Orsay)
			KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
			SAMUEL	T Math. E.N.S. féminine
			KOURGANOFF ...	T Astronomie (Orsay)
			THIRY	T Mécanique céleste

Secrétaire général R. POUILLAIN

A MA FEMME

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR H. GUÉRIN

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Ce travail nous a été inspiré par Monsieur le Professeur H. GUÉRIN et exécuté sous sa bienveillante direction dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences d'Orsay. Qu'il nous permette de lui exprimer ici notre gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et pour la formation que nous avons acquise dans son Laboratoire. Qu'il soit assuré de notre respectueux dévouement.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur BÉNARD, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, et à Monsieur le Professeur CHAPELLE pour avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Merci enfin à tous nos camarades pour l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignée et pour l'ambiance si sympathique qu'ils ont su créer.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546325_0093

INTRODUCTION

Les recherches effectuées au Laboratoire du Professeur H. GUÉRIN, sur les arsénates de très nombreux cations, ont permis de déterminer dans chaque cas quels étaient les sels susceptibles d'exister, ainsi que leurs domaines de stabilité. Ces diagrammes établis, il est possible d'aborder l'étude des propriétés physiques et chimiques des diverses espèces caractérisées.

Le travail que nous présentons ici est en quelque sorte dérivé de cette étude des propriétés, il a été toutefois considéré plutôt du point de vue physicochimique.

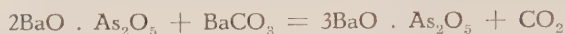
Après l'étude des arsénates alcalino-terreux par H. GUÉRIN (1937), des recherches effectuées récemment au Laboratoire ont montré que certains de ces sels étaient susceptibles de réagir dans l'état solide avec les carbonates correspondant pour donner des sels plus basiques.

La thermogravimétrie de mélanges de métaarséniate ou de pyroarséniate de baryum avec du carbonate de baryum a été examinée par M. BASTICK et H. GUÉRIN (1958). Sur les courbes obtenues, on constate une perte de poids qui correspond à un dégagement de gaz carbonique. Ce phénomène, que l'on observe à des températures très nettement inférieures à celles où les composés présents commencent à se dissocier, prouve l'existence dans l'état solide de réactions entre les deux sels. Celles-ci peuvent être représentées globalement par les équations suivantes :



J. HAXEL, P. MATTRAT, M. BASTICK et H. GUÉRIN (1958) ont poursuivi cette étude et l'ont étendue à d'autres cations. À la suite de ces travaux et devant l'intérêt grandissant de la chimie de l'état solide, il nous a paru intéressant de chercher à préciser le mécanisme de telles réactions.

Bien que cette étude cinétique présente de nombreuses difficultés, nous avons choisi la réaction :



pour les raisons suivantes :

- les réactifs s'obtiennent relativement facilement à l'état pur et ne sont pas trop hygroscopiques, comme c'est le cas des arsénates alcalins par exemple ;
- d'autre part, il ne risque pas d'y avoir superposition de réactions comme cela aurait pu être le cas si nous avions choisi la réaction (1) ;
- enfin, les produits initiaux se dissocient à température suffisamment élevée pour que l'on ne puisse confondre, avec la réaction étudiée, leur dissociation, selon les réactions :



Notre travail sera exposé de la façon suivante :

- *Chapitre 1* : Méthodes employées. Appareils utilisés.
- *Chapitre 2* : Etude de la vitesse globale. Mise en évidence et étude sommaire des facteurs qui influent sur cette vitesse.
- *Chapitre 3* : Généralisation de la réaction. Influence de la taille des cations et anions.
- *Chapitre 4* : Recherche d'un mécanisme et détermination des paramètres cinétiques.
- *Chapitre 5* : Conclusion.

Les références concernant cette réaction ont été citées dans l'introduction. La bibliographie sur les réactions à l'état solide en général étant extrêmement abondante, nous ne citerons dans chaque paragraphe que les travaux se rapportant à celui-ci de façon étroite.

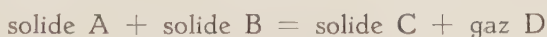
CHAPITRE 1

Méthodes employées - Appareils utilisés

Nous avons utilisé au cours de notre travail plusieurs techniques pour étudier la variation de la vitesse de réaction en fonction de nombreux paramètres, ainsi que les mécanismes susceptibles de se produire. Nous allons décrire brièvement les méthodes et les appareils mis en œuvre.

11 - THERMOGRAVIMETRIE

La réaction étudiée est du type :



La connaissance de la quantité de gaz dégagée à chaque instant permet donc en principe de connaître l'avancement instantané de la réaction¹. Nous ne rappellerons pas ici le principe de la thermogravimétrie, méthode maintenant très employée et qui, dans notre cas, permet de déterminer l'avancement de la réaction par la masse de gaz dégagé. Nous nous contenterons simplement de donner le principe de fonctionnement de la thermobalance utilisée et d'insister sur les diverses corrections et précautions particulières qu'exige son emploi.

111 - Thermobalance utilisée

La première nécessité pour ce travail était de disposer d'une thermobalance très sensible. En effet, lorsqu'on opère sur 1 g de mélange, la perte de poids théorique pour la réaction totale est de

(1) L. JACQUÉ, G. GUIOCHON, 1960, 1961.

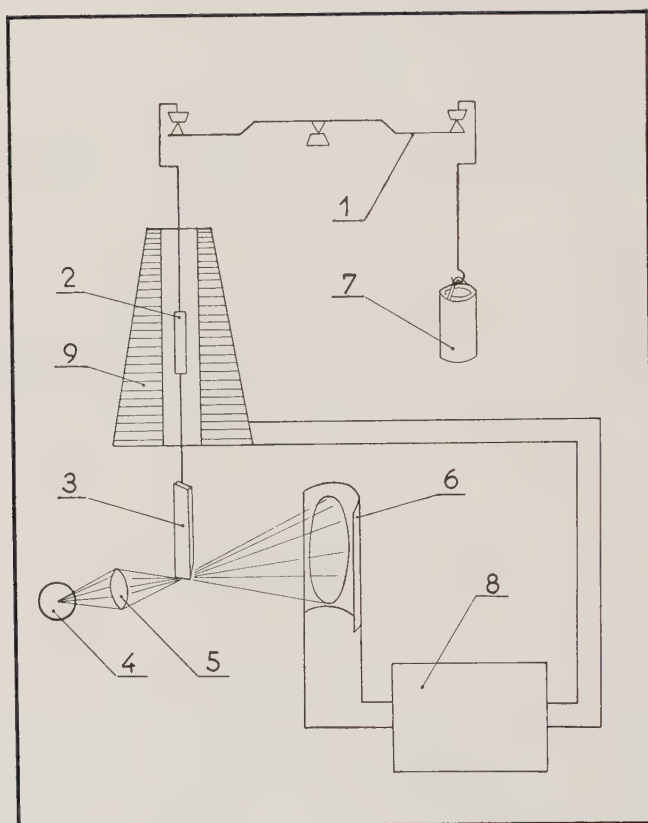


FIGURE 1

1 : Fléau à bras égaux
 2 : Masse de fer doux
 3 : Volet
 4 : Lampe
 5 : Lentille

6 : Cellule photoélectrique
 7 : Nacelle
 8 : Amplificateur
 9 : Bobine

l'ordre de 60 mg : nous avons choisi la thermobalance Eyraud-Ugine dans laquelle la différence de potentiel observable, fonction de la variation du poids de l'échantillon, est susceptible d'être amplifiée. Rappelons le principe de cette thermobalance (*fig. 1*).

A un accroissement de poids de la nacelle (7) correspond une augmentation :

- de l'éclairement de la cellule photoélectrique (6) consécutif au basculement du fléau ;
- du courant qui traverse la bobine ;
- de la force exercée par le champ magnétique sur le fer doux.

Cette augmentation de force compense l'accroissement de poids du produit étudié, de sorte que l'équilibre est constamment réalisé et que le poids de l'échantillon est fonction du courant qui passe dans la bobine : c'est ce courant convenablement amplifié qu'inscrit l'enregistreur utilisé (un micromax Meci).

La majeure partie des essais que nous avons effectués ont été réalisés à l'aide de cette thermobalance. Nous avons cependant utilisé quelquefois une balance Chevenard-Adamel à enregistrement photographique, puis électronique (à suiveur de spot).

112 - Corrections - Critiques d'utilisation

Pour connaître exactement la signification de nos mesures, il convenait de rechercher les diverses causes de perte de poids apparente qui peuvent intervenir. Ce sont en particulier¹ :

- les variations de poussée d'Archimède, lorsqu'on opère à température croissante ;
- la poussée due à la réaction des gaz s'échappant de la nacelle qui, à température élevée, prend de l'importance, mais reste la plupart du temps négligeable dans notre cas ;
- les effets radiométriques dus aux chocs des molécules sur le creuset en atmosphère raréfiée, etc.

Il n'existe aucun de ces effets parasites qui ne puisse être éliminé par le calcul ou par un essai à blanc préalable, effectué dans les mêmes conditions opératoires. On peut alors établir dans chaque cas une courbe d'étalonnage de la perte de poids réelle en fonction de l'indication de l'enregistreur.

Nous avons d'autre part porté toute notre attention sur la température, celle-ci ayant un effet très marqué sur la vitesse de réaction.

(1) P. GERDANIAN et M. DODÉ, 1961.

Deux problèmes sont à résoudre : d'une part, la mesure de la température dans la nacelle et, d'autre part, la régulation de cette température. Nous avons réglé le premier en effectuant de fréquents étalonnages, sans pesée, avec un thermocouple étalon qui plonge dans la nacelle contenant le produit et le second par une régulation en tout ou peu très serrée (4,5 à 5 ampères) par un thermocouple plus chaud et à inertie très faible puisque placé pratiquement dans l'enroulement du four. On peut considérer dans ces conditions que la variation maximum instantanée est de l'ordre du demi-degré et la variation à longue échéance de $\pm 1^\circ$ au maximum à 600°C . Des enregistrements de température effectués à l'aide d'un « Speedomax Meci » l'ont confirmé.

Ainsi mise au point, la thermobalance Eyraud est capable de donner d'excellents résultats pour la mesure des vitesses de réactions qui mettent en jeu des pertes de poids très faibles. Elle permet d'autre part de travailler à la pression atmosphérique, en courant gazeux, ou sous vide, sans autre modification que l'adjonction d'appareils annexes.

Toutefois, ainsi que certains auteurs l'ont déjà fait remarquer, la thermogravimétrie conduit à la mesure des vitesses de réaction dans des conditions très particulières : les produits réagissants placés dans la nacelle sont pratiquement dans un cul-de-sac et on ne peut négliger l'effet de diffusion des gaz produits ; lorsque celle-ci constitue le phénomène le plus lent, on ne mesure que cette vitesse de diffusion même en utilisant des nacelles en toile de platine. Ce fait nous a conduit à employer une autre méthode pour vérifier les résultats obtenus par thermogravimétrie : la réaction en couche mince.

12 - REACTION EN COUCHE MINCE

Le degré d'avancement de la réaction est toujours pratiquement défini par le dégagement de gaz carbonique, mais celui-ci est déterminé, non plus par pesée comme dans le paragraphe précédent, mais par dosage dans le mélange anhydride carbonique - gaz porteur.

Le principe en est très simple : le mélange réactionnel est disposé en couche mince, de l'ordre du mm, sur un verre fritté dans un tube de silice de gros diamètre, un courant d'azote sec et décarbonaté passe dans le tube et entraîne le gaz carbonique formé qui est dosé dans le mélange $\text{N}_2\text{-CO}_2$ par un analyseur de gaz URAS (absorption infrarouge). L'appareil utilisé a été schématisé sur la *figure 2*.

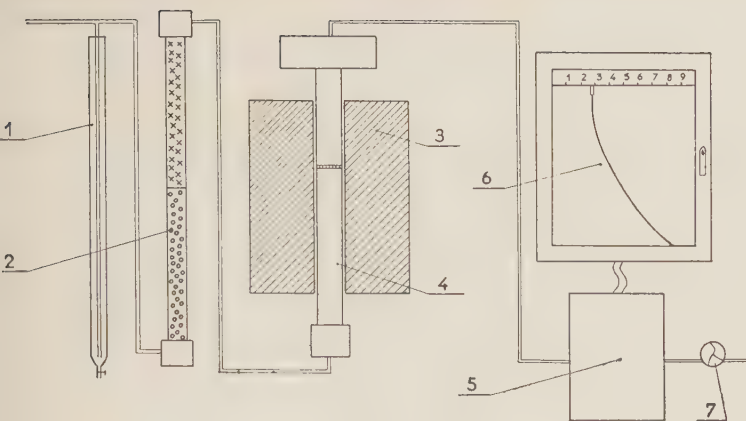


FIGURE 2

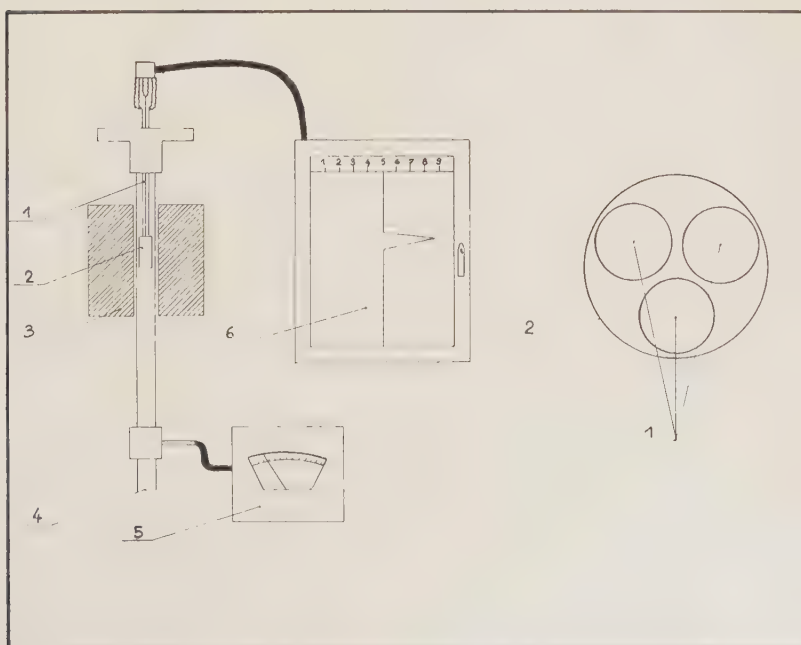
Soupape à phtalate de butyl
Colonne à anhydride et
amiante sodé
Four Adamel RT 5

4: Tube de silice avec verre
fritté
5: Analyseur de gaz U.R.A.S.
6: Enregistreur
7: Compteur

1: Thermocoaxes
2: Enceinte métallique
3: Four Adamel CT 2

4: Prise de vide
5: Appareil de mesure du vide
6: Enregistreur

FIGURE 3



Le principe est donc fort simple, mais sa réalisation pratique présente certaines difficultés : il est en effet nécessaire de trouver un compromis entre le diamètre du tube et la quantité de mélange réactionnel utilisé et entre cette quantité et le débit de gaz porteur. On ne peut employer un tube trop gros sans risquer d'introduire un gradient thermique dans l'échantillon. Ce fait limite la quantité de mélange réactionnel et, par suite, la quantité de gaz carbonique dégagé, ce qui nécessite un débit très faible de gaz porteur. Nous avons adopté les conditions suivantes :

- diamètre du tube : 55 mm ;
- poids de mélange réactionnel utilisé : 2 g ;
- débit d'azote : 3 l/h ;
- analyseur de gaz : échelle 0 à 1,5 % étalée sur 25 cm.

Malgré toutes ces précautions, cette méthode ne parvient pas à donner une précision aussi grande que la thermogravimétrie où la finesse d'enregistrement obtenue est remarquable. Elle reste cependant une excellente méthode de contrôle et la comparaison des courbes obtenues dans les deux cas permet, si les courbes coïncident, d'écarter certaines critiques faites à la thermogravimétrie ou donne, si elles sont différentes, de précieux renseignements sur la diffusion gazeuse.

13 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de températures entre un témoin et la substance à analyser en fonction du temps ou de la température. Tant que l'échantillon n'est le siège d'aucune transformation, cette différence est nulle : elle cesse de l'être lorsqu'un effet thermique se manifeste dans le composé étudié. L'enregistrement présente alors un pic dont l'aire est liée à l'énergie de transformation : toute transformation ou réaction chimique peut en principe être suivie par analyse thermique différentielle. Les appareils utilisés diffèrent suivant les exigences de chaque cas ; nous avons, pour notre part, construit un appareil d'analyse thermique différentielle qui est schématisé sur la *figure 3*. En voici quelques caractéristiques :

- thermocouples : 3 thermocoaxes Philips Nc-Na, diamètre 0,2 mm ;
- enregistreur : Speedomax Meci ($1^\circ = 1$ cm environ) ;
- contenance des creusets : 1 g environ.

Nous disposions ainsi d'un appareil d'une sensibilité remarquable et pratiquement sans inertie (il suffit de prendre l'un des thermocoaxes entre les doigts pour que l'enregistreur dévie immédiatement de 5 à 10 cm). Les parasites électriques ont été éliminés en mettant un pôle des thermocoaxes à la terre et la dérive en utilisant comme référence un produit à coefficient de conductibilité thermique très voisin de celui à analyser : c'est ainsi que pour déterminer la chaleur de réaction, nous avons employé comme témoin un échantillon ayant déjà complètement réagi.

Après un calibrage, c'est-à-dire après avoir établi une correspondance entre l'aire déterminée par les pics et la chaleur mise en jeu par la transformation, ce qui est aisé en opérant sur une ou plusieurs substances pour lesquelles ces constantes sont connues, l'appareil est capable de déterminer les points et chaleurs de transformation de substances, et même les chaleurs de réaction. C'est dans ce sens que nous l'avons utilisé, en particulier pour préciser, lorsqu'il en existe, les points de transformations des arsénates.

14 - MICROSONDE ELECTRONIQUE DU PROFESSEUR CASTAING

Les méthodes développées jusqu'ici sont des méthodes globales, c'est-à-dire qu'elles permettent seulement de déterminer ce que nous appellerons la vitesse globale de réaction qui est la moyenne des avancements dans tout l'échantillon :

$$V_g = \frac{-dM}{dt} = \frac{-\sum dm}{dt}$$

Elles ne donnent aucun renseignement sur le degré d'avancement de la réaction à l'échelle du grain, ou ce qui serait encore mieux à celle de la molécule. Par suite, il est difficile d'en tirer, tout au moins au prix d'interprétations simples, des renseignements sur le mécanisme des réactions et en particulier sur un problème très important de la cinétique dans l'état solide : la dépendance de la vitesse globale mesurée et des vitesses de réaction proprement dite et de diffusion.

La méthode classique de mesure des coefficients de diffusion est la méthode aux éléments marqués. Elle a l'inconvénient de nécessiter des manipulations délicates et un appareillage spécialisé — dont nous ne disposons pas. D'autre part, elle ne permet de déterminer la

concentration que d'une façon discontinue (par tranches), l'interprétation des résultats est donc très délicate lorsqu'il s'agit d'une diffusion très hétérogène, comme c'est le cas ici. Nous avons alors pensé utiliser la microsonde électronique du Professeur CASTAING¹ qui permet en quelque sorte de « voir » les concentrations des corps respectifs dans tout l'échantillon (R. CASTAING, 1960).

141 - Principe de l'analyse à la microsonde électronique

La microsonde électronique, conçue par le Professeur CASTAING, est un appareil complexe permettant d'étudier à l'échelle du micron la composition chimique et la structure des composés minéraux. Un faisceau électronique focalisé vient frapper en un point l'échantillon qui a été au préalable poli et métallisé sous vide, les rayons X émis sont repris sous un certain angle par un spectrographe. On peut ainsi enregistrer en chaque point de l'échantillon la teneur en un élément donné. (Tout au moins pour les éléments lourds jusqu'au sodium, car pour les éléments plus légers des difficultés apparaissent.) Un microscope optique permet de suivre le déroulement de l'opération.

La manipulation la plus simple est ce que l'on appelle « une traversée » : elle consiste à suivre la concentration d'un élément sur l'éprouvette le long d'une droite fixée à l'avance, le porte-échantillon de la sonde étant animé d'un mouvement rectiligne uniforme : on a ainsi en quelques minutes le gradient de concentrations d'un élément le long de l'éprouvette.

Les dosages quantitatifs s'effectuent en prenant la moyenne d'un grand nombre de mesures successives et nécessitent un temps un peu plus long (une à deux heures), ainsi que certaines corrections.

Enfin une opération plus compliquée, mais d'un grand intérêt, est le balayage qui consiste à enregistrer sur un écran, véritablement l'image de l'échantillon considéré, la brillance en chaque point étant proportionnelle à la teneur de l'élément considéré.

On comprend donc maintenant pourquoi nous avons dit plus haut que la microsonde permettait de « voir » les concentrations des composés respectifs dans tout l'échantillon.

(1) La réalisation de cette technique, ainsi que de tous nos diagrammes de rayons X, nous a été possible grâce à l'aimable coopération du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, et en particulier à l'amabilité de MM. PIERROT et CAPITANT que nous tenons à remercier.

142 - Applications à l'étude d'une réaction à l'état solide

Si deux phases solides susceptibles de réagir sont mises en contact, la réaction engendre, dans le cas le plus simple, une troisième phase solide localisée entre les deux premières. Mais il peut également se produire des phénomènes beaucoup plus complexes tels que mélange intime de deux phases, variation de composition à l'intérieur d'un même domaine, phénomènes superficiels, etc. L'observation microscopique d'une éprouvette permet en général de dégrossir le problème en délimitant les phases visibles, mais seule la microsonde permet de définir complètement la structure de l'échantillon, comme nous allons le montrer dans deux cas particuliers.

a) MÉLANGE INTIME DE DEUX PHASES

Dans certaines éprouvettes, nous avons mis optiquement en évidence l'existence d'une phase intermédiaire, à la suite de la réaction entre le pyroarséniate et le carbonate de baryum. Une traversée à la microsonde a montré de façon immédiate que cette phase était un mélange intime de carbonate de baryum et d'orthoarséniate tribarytique répartis respectivement en domaines d'étendues très variables et non visibles optiquement : la *figure 4a* reproduit l'enregistrement de la traversée en arsenic.

b) VARIATION DE COMPOSITION A L'INTÉRIEUR D'UNE MÊME PHASE

Une traversée à l'intérieur d'une phase que l'on supposait être du pyroarséniate pur, a montré qu'il y avait en réalité successivement du pyroarséniate et de l'orthoarséniate tribarytique sans limite optique nette entre les deux : la *figure 4b* représente l'enregistrement obtenu par rapport à l'arsenic.

Ainsi l'association de l'observation microscopique (microscope Reichert MeF) et de l'analyse à la microsonde permet de définir complètement la structure d'une éprouvette quelquefois très complexe et donne ainsi des renseignements très nombreux sur le mécanisme d'une réaction à l'état solide. Nous avons utilisé très largement cette association.

L'analyse à la microsonde est une technique qui semble encore peu utilisée des chimistes, bien qu'elle soit déjà très connue des minéralogistes et des métallurgistes. Nous sommes certain qu'elle pourra rendre de très grands services pour l'étude de la chimie de l'état solide qui comporte encore beaucoup d'inconnues.

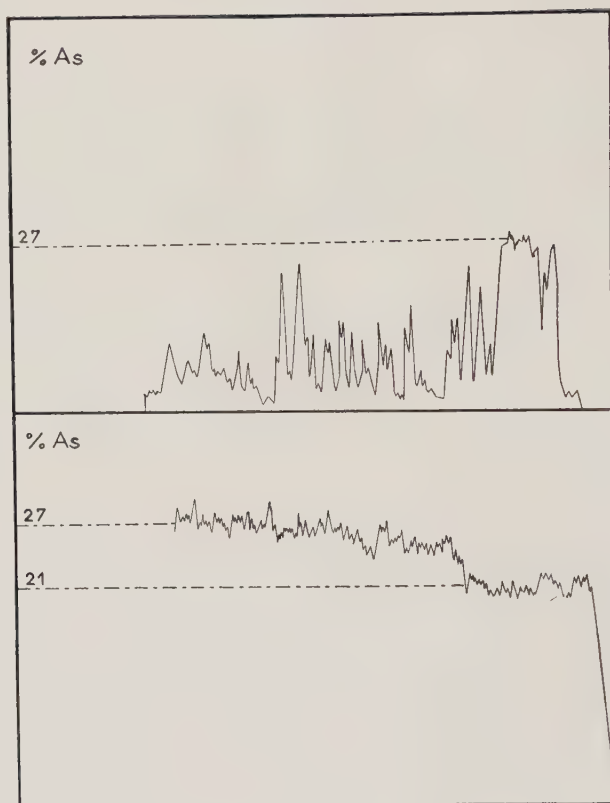


FIGURE 4 (a et b)

15 - DIAGRAMMES DE RAYONS X

Des spectres de rayons X ont été effectués selon la méthode Debye et Scherer directe (anticathode de cuivre), pour caractériser les sels formés et en particulier dans le cas des sels doubles ou des mélanges.

16 - MESURE DES SURFACES REELLES

Les surfaces réelles des produits ont été mesurées soit par la méthode classique B.E.T. à l'azote (S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, 1938) lorsqu'elles étaient supérieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, soit dans le cas contraire par une méthode plus précise utilisant le krypton (LAHRER, 1960), déjà employée au laboratoire (BARRILLON, 1963).

CHAPITRE 2

Etude de la vitesse globale

Mise en évidence et étude sommaire des facteurs physiques qui influent sur cette vitesse

Avant d'abord cette étude proprement dite, il y a lieu de définir la vitesse globale, la vitesse brute et la vitesse massique ou réactivité.

Le terme de vitesse globale est le plus général : c'est la vitesse de la réaction que l'on enregistre indépendamment de toutes considérations sur le mécanisme, c'est-à-dire la somme des vitesses dues à tous les processus élémentaires. Nous préférons le terme de vitesse globale à celui de vitesse de la réaction, puisqu'il englobe la vitesse de réaction proprement dite, les vitesses de diffusion, etc.

La vitesse brute est la dérivée de la masse par rapport au temps :

$$V = - \frac{dM}{dt} \quad (3)$$

Elle correspond à chaque instant à la quantité de CO_2 dégagé par unité de temps. Cette définition de la vitesse prenant en considération CO_2 peut sembler arbitraire, puisqu'en réalité ce qui importe, c'est la quantité d'orthoarséniate tribarytique formé. Mais ces deux grandeurs ne diffèrent entre elles que par le rapport des masses molaires des deux produits ; la vitesse par rapport à CO_2 a, d'autre part, l'avantage d'être directement mesurable, il est d'ailleurs très facile de passer de l'une à l'autre :

$$V [\text{Ba}_3 (\text{AsO}_4)_2] = V [\text{CO}_2] \times \frac{M [\text{Ba}_3 (\text{AsO}_4)_2]}{M [\text{CO}_2]} = 12,2 \cdot V [\text{CO}_2] \quad (4)$$

Toutes nos vitesses ont été exprimées par rapport à CO_2 , en milligrammes par heure.

La vitesse massique ou réactivité R s'exprime par le pourcentage de CO_2 dégagé par heure par rapport à la quantité encore libérable :

$$R = - \frac{dM}{dt} \cdot \frac{100}{M - M_2} \quad (5)$$

où :

M_1 est la masse à l'instant initial ;

M_2 la masse lorsque la réaction est entièrement terminée ;

et M la masse à l'instant t .

Il est également intéressant de définir le degré d'avancement D qui est le pourcentage de la perte déjà subie par rapport à la perte de poids théorique correspondant à la réaction totale :

$$D = \frac{M_1 - M}{M_1 - M_2} \times 100 \quad (6)$$

21 - MELANGES DE DEPART

211 - Préparation des produits

Le pyroarséniate de baryum se prépare par déshydratation de l'orthoarséniate bibarytique. Ce sel a été obtenu en faisant réagir une solution d'acide arsénique à 230 g/l sur de la baryte en suspension dans l'eau, seule méthode qui conduit à un produit pur (H. GUÉRIN, 1937). L'orthoarséniate est ensuite desséché au moufle à une température minimale de 400° C.

Le carbonate de baryum utilisé a été préparé en faisant barboter du gaz carbonique dans de l'eau de baryte (à 50 g/l) préalablement filtrée. Ce sel a été desséché au moufle à une température minimale de 400° C.

On a vérifié la pureté des produits ainsi préparés en dosant BaO , par gravimétrie du sulfate de baryum, et As_2O_5 par la méthode de Fleury : As_2O_5 est réduit par KI en As_2O_3 en milieu acide, l'iode formé est réduit ensuite par le thiosulfate, on neutralise par NaHCO_3 et As_2O_3 présent est dosé par l'iode.

La pureté du carbonate a également été contrôlée par dosage de BaO et de CO_2 .

Les déterminations d'humidité effectuées par calcination ont montré que les produits secs renfermaient encore 0,1 % d'eau. Si un échantillon est abandonné à l'air, l'humidité augmente légèrement mais n'excède pas 0,2 % en général : ces sels sont donc relativement peu hygroscopiques.

212 - Mélange

Il a été nécessaire de mélanger le pyroarséniate et le carbonate de baryum pour pouvoir effectuer la réaction.

Le mélange des solides est une question qui a donné lieu à beaucoup de travaux durant ces dix dernières années et de nombreux types nouveaux de mélangeurs sont apparus, tels que le cube, le type en V, le double cône, etc. Un nombre considérable de recherches théoriques ont été effectuées, ainsi que d'innombrables études de mélangeurs. Une bibliographie, même sommaire, nécessiterait plusieurs pages. Nous nous contenterons donc de signaler que J.H. RUSHTON fait une revue très complète de la question, depuis 1950, en rédigeant chaque année un résumé des travaux parus dans ce domaine, ce qui permet de retrouver toutes les références intéressantes. Toutes ces recherches théoriques et pratiques n'ont d'ailleurs pas encore atteint le stade où elles pourraient influencer la construction des mélangeurs. Beaucoup d'expériences doivent encore être faites avant qu'un progrès sensible puisse apparaître.

L'obtention d'un mélange homogène de solides est très difficile. Dans notre cas, deux conditions étaient à réaliser.

La première, que chaque gramme du mélange préparé contienne la même quantité d'anhydride arsénique et que celle-ci soit la quantité théorique, puisque c'est elle qui sert au calcul de la perte de poids théorique ou si l'on préfère du degré d'avancement.

La seconde condition était que cette quantité d' As_2O_3 soit répartie uniformément. Nous avons adopté comme test d'homogénéité l'épreuve suivante. Des prises d'essai de 1 g ont été effectuées sur le mélange en des endroits très différents. Sur chacune nous avons dosé As_2O_3 par la méthode de Fleury ; le nombre de prises d'essai a été variable suivant le degré d'homogénéité. Cette méthode nous a donné une très bonne précision, nettement supérieure à 1 % en valeur relative. Nous avons considéré qu'un mélange était homogène lorsque l'erreur sur 80 % des dosages était inférieure à 1 %.

Nous avons utilisé divers types de mélangeurs (M. MONCEL et H. GUÉRIN, 1960) sans obtenir de résultats satisfaisants. Citons le mélangeur en forme de cube¹, le Fisher (mortier en agate avec pilon mécanique et racloir), le mélangeur Turbula, l'agitation avec billes de verre... Le principal obstacle à l'obtention d'un mélange homo-

(1) Nous tenons à remercier M. BARON, Directeur du laboratoire des produits réfractaires à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et des Mines de Nancy, qui a mis gracieusement ses mélangeurs à notre disposition.

gène est dans ce cas l'adhérence qui se manifeste entre les grains et qui favorise la formation de granules qui, dans le cas du mélange au Fisher, peuvent être énormes (0,7 à 1 g). Cette adhérence est favorisée par le broyage qui crée des surfaces neuves. Il fallait donc utiliser un mélangeur qui soit capable d'éviter la formation de granules ou d'empêcher leur croissance. Nous n'avons trouvé qu'une seule méthode qui réponde à ces exigences, c'est le mélange manuel au mortier : c'est ce procédé que nous avons utilisé en pratiquant des traitements alternés avec le pilon et une spatule.

L'expérience a montré que les mélanges obtenus de cette façon avaient une bonne homogénéité pour des traitements d'une minute par gramme, pour une préparation de 20 g environ.

Quoi qu'il en soit, cette opération de mélange constitue une difficulté non négligeable lorsqu'on aborde l'étude des réactions à l'état solide.

22 - ETUDE DE LA VITESSE GLOBALE

221 - Degré d'avancement en fonction de la température

Pour situer le domaine de température dans lequel s'opère la réaction, il était au préalable nécessaire de suivre le degré d'avancement de celle-ci en fonction de la température, en effectuant une chauffe progressive. Le programme de chauffe prévoyait une montée de 150° C par heure environ.

La courbe obtenue est régulière, la perte de masse débute dans ces conditions à $500 \pm 5^\circ \text{C}$. Elle se poursuit jusqu'à 1.000° C environ, température à laquelle la réaction est presque terminée (*figure 5a*).

On voit donc qu'on a affaire à une réaction progressive qui aura, à température constante, une vitesse décroissante et relativement lente : c'est ce que nous avons vérifié par des études à température constante.

222 - Expériences à température constante

La plupart de nos essais ont été effectués sur 1 g de mélange à la température de 600° C. Le choix de la température d'expérience représente un compromis entre deux impératifs contradictoires :

— D'une part, la température doit être assez élevée pour que la vitesse soit suffisamment grande pour être facilement mesurable.

— D'autre part, elle ne doit pas dépasser beaucoup 500°C pour qu'un degré d'avancement trop important ne soit pas atteint à la température d'expérience ($< 5\%$), la réaction ne pouvant être bloquée pendant la période de chauffe.

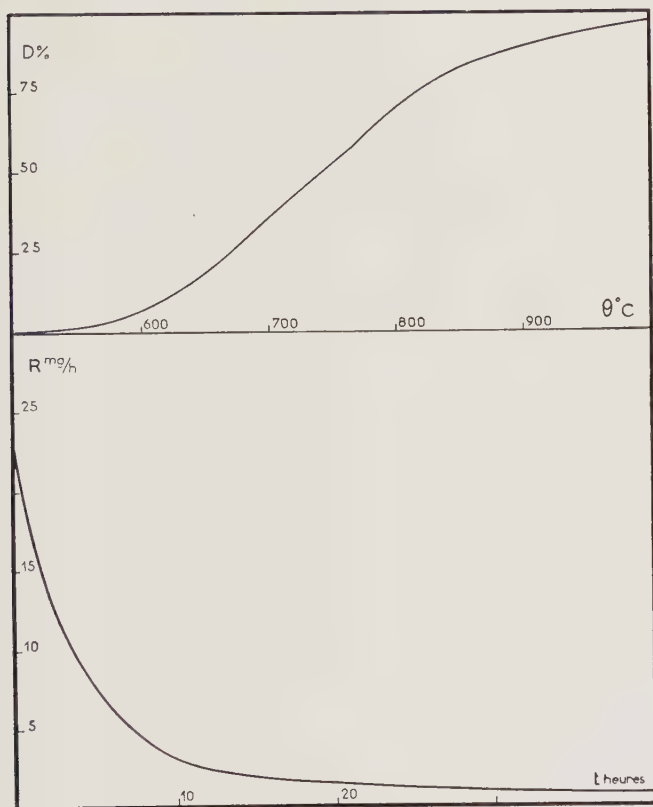


FIGURE 5 (a et b)

Il résulte de cette remarque une quasi-impossibilité de mesurer la vitesse initiale. Nous reviendrons sur cette question dans le dernier chapitre (voir 421).

L'allure de la courbe de vitesse est donnée par la *figure 5b* : on voit qu'elle présente une décroissance très rapide dans les premières heures de réaction et qu'elle tend très lentement vers zéro par la

suite. Dans ces conditions, la réaction est très lente à partir d'un degré d'avancement de 50 à 60 % et nécessite pour être totale un temps très long (plusieurs jours).

L'expérience a montré que la vitesse globale étudiée de cette façon dépend, en dehors des facteurs normaux étudiés dans le dernier chapitre, de nombreux autres facteurs, dont il était utile de faire une étude systématique afin de mieux les connaître et d'éliminer dans la mesure du possible les causes d'erreurs correspondantes.

Nous les avons classés en trois catégories :

- facteurs provenant de chaque produit pris séparément ;
- facteurs résultant du mélange des deux substances ;
- facteurs indépendants des produits.

23 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS PROVENANT DE CHAQUE PRODUIT PRIS SEPAREMENT

231 - Préparation des produits

Le mode de préparation des produits a une influence considérable sur leur comportement futur. Sans vouloir traiter le problème dans son ensemble, nous allons mettre l'accent sur quelques points particulièrement importants dans notre cas.

Rappelons que le pyroarséniate de baryum a été obtenu en deux temps : préparation d'arséniate bibarytique et déshydratation de celui-ci.

Si l'orthoarséniate bibarytique est préparé par une autre méthode, la vitesse globale est différente : un procédé particulièrement intéressant était l'action directe de l'acide arsénique sur le carbonate de baryum qui donne du bibarytique enrobé de carbonate (1,5 % si l'on ne prend pas de précautions spéciales et 0,5 % environ si le mélange est agité pendant 100 heures). En utilisant des produits obtenus de cette façon, nous avons constaté une augmentation très nette de la vitesse initiale, le mélange qui subit la plus forte accélération étant celui formé sans précautions spéciales, et par conséquent celui qui renferme le plus de carbonate enrobé. Mais si les vitesses initiales sont augmentées, elles reprennent assez vite leurs valeurs normales. Il s'agit simplement d'une accélération due au fait que le pyroarséniate est enrobé intimement de carbonate et que les distances entre produits réagissants sont alors beaucoup plus petites. Lorsque tout le carbonate ainsi enrobé a été consommé par la réaction, la vitesse reprend sa valeur normale.

Nous sommes allé plus loin dans cette voie en préparant, non plus de l'orthoarséniat bibarytique, mais directement le mélange réactionnel par action de l'acide arsénique sur du carbonate de baryum : la vitesse initiale de réaction subit alors une accélération comparable à celle obtenue avec les mélanges précédents, mais la vitesse globale demeure pendant toute la réaction nettement supérieure à celle obtenue avec le mélange normal. Ce phénomène peut également s'interpréter par le fait que pyroarséniat et carbonate sont beaucoup plus intimement mélangés que par un traitement à l'état solide au mortier, alors que dans le cas précédent un pourcentage minime de carbonate était enrobé de cette façon.

L'utilisation de cet échantillon aurait été une façon de tourner le problème du mélange des produits. Nous ne l'avons cependant pas retenue pour les études cinétiques ultérieures, par suite d'une trop grande indétermination sur les quantités respectives exactes des deux produits dans 1 g et les formes sous lesquelles ils se trouvent.

Ces deux exemples montrent que la méthode de préparation a une influence considérable sur la vitesse globale. Pour éviter de tels inconvénients, nous avons préparé un lot important des produits que nous avons utilisés.

La température de déshydratation de l'orthoarséniat bibarytique en pyroarséniat et celle de dessiccation du carbonate ont une influence encore beaucoup plus marquée : nous trouvons là l'un des facteurs les plus importants. Nous traiterons cette question en détail dans le paragraphe 235 (influence des traitements thermiques préalables).

232 - Influence de la granulométrie

Cette action est signalée par tous les auteurs qui étudient une réaction à l'état solide, la surface de contact dont dépend la vitesse est en effet inversement proportionnelle à la taille des grains. Certains auteurs (MC CARTNEY, L.K. TEMPLETON et J.A. PASK, 1960) examinant une réaction voisine (métatitanate et carbonate de baryum) indiquent même qu'ils ont observé un changement de l'ordre de la réaction (0,1,2) lorsqu'ils utilisaient des produits de granulométries différentes.

Nous n'avons constaté aucun phénomène de ce genre, mise à part l'augmentation de vitesse avec la diminution de la taille des particules, l'allure de la courbe de vitesse est respectée. Nous n'avons pas poursuivi plus avant cette étude de l'influence de la granulométrie, étant donné qu'elle est, lorsqu'on utilise des produits qui fixent l'humidité, difficilement séparable de l'action de l'eau. En effet,

lors du broyage, les surfaces nouvellement créées se recouvrent immédiatement d'une pellicule d'humidité qui, comme nous le verrons plus loin, catalyse la réaction.

Tous nos essais ont été effectués avec des produits dont la granulométrie est approximativement comprise entre celles correspondant aux tamis 20 et 23 (0,08 à 0,16 mm). Cette condition est très difficile à respecter, le tamisage étant rendu délicat par l'agglomération des produits pendant l'opération. Nous avons montré toutefois que l'erreur résultante est pratiquement nulle, dans ce cas particulier, étant donné le faible rapport d'augmentation de vitesse avec la diminution de la taille des particules.

233 - Influence de la pureté des produits

Une concentration faible d'atomes étrangers répartis sur les sites normaux du réseau ou dans des positions interstitielles peut avoir une influence considérable sur les propriétés du solide considéré. En particulier si les impuretés ont une valence différente, il en résulte un excès ou un défaut d'électrons (trou positif). Dans les cristaux ioniques, un ion étranger ayant une valence différente doit nécessairement être compensé par une vacance de signe opposé. Il en résulte une contraction ou une dilatation du réseau dans leur voisinage immédiat et par suite un champ de contrainte. D'une façon générale, on peut dire qu'une impureté crée une hétérogénéité. Il n'est alors pas surprenant que certaines plages se comportent différemment et montrent une réactivité différente.

Il ne faut pas oublier que l'influence des impuretés peut être également purement chimique par formation de composés intermédiaires qui réagissent plus rapidement, ce qui nous amène au problème de la catalyse. Nous avons principalement étudié l'influence de l'humidité, considérée comme impureté du pyroarséniate et la catalyse par les alcalins.

2331) INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ

Cette influence catalytique de l'eau sur les réactions à l'état solide est admise par tous les auteurs. Elle est très générale et s'exerce à peu près sur toutes les réactions à l'état solide.

Nous allons tout d'abord exposer la méthode des températures croissantes qui nous a permis d'établir des thermogrammes de mélanges et de connaître ainsi exactement leur pourcentage d'humidité, mais aussi les température de départ de cette humidité.

Pour déterminer les caractéristiques d'un mélange, nous l'avons soumis à un essai à la thermobalance à température croissante : la montée de température était réglée à 150°C par heure et pouvait être considérée comme reproductible d'un essai à l'autre, si bien que nous avons pu tracer, pour chaque étude, la courbe de la perte de masse en fonction de la température et comparer ces courbes entre elles. Ces thermogrammes (*fig. 6*) nous ont fourni d'utiles renseignements sur l'état d'humidité de tous nos mélanges et leurs réactivités respectives.

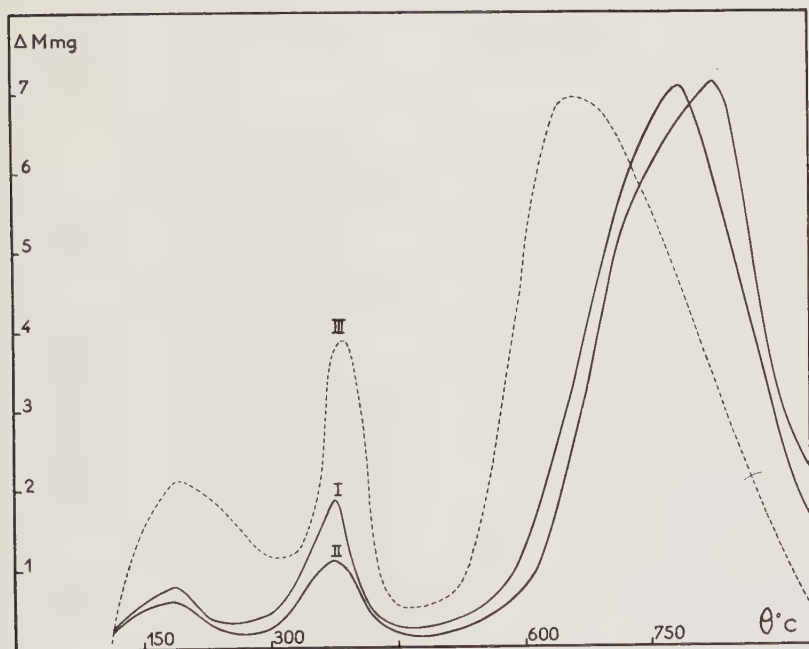


FIGURE 6

On obtient en effet des courbes qui présentent trois maxima :

- le premier, en général peu élevé (0,4 à 0,8 mg), se produit légèrement au-dessus de 100°C : il s'agit de la perte d'humidité ;
- le second (1 à 2 mg) correspond à environ 300°C : il s'agit de la perte d'eau de constitution que l'on ne peut jamais éliminer complètement ;

— le troisième maximum, le plus élevé (jusqu'à 7 mg), représente la perte de CO_2 due à la réaction. Nous avons déjà vu que cette réaction débute de façon notable à 500°C et que la perte de masse est maximum à 800°C .

La comparaison de ces diverses courbes met en évidence l'influence de l'humidité. Les deux courbes en traits pleins sont relatives à deux échantillons I et II préparés au mortier de la même façon que les précédents, mais avec cette différence que pour le mélange II, le pyroarséniate a été calciné au Bunsen pendant six heures. On remarque en effet que l'humidité et l'eau de constitution ont des valeurs plus faibles pour II, mais le fait intéressant est que le maximum dû à la réaction se produit plus tôt (ici environ 25°C) si l'échantillon initial contient plus d'eau. Donc si l'eau du produit de départ n'est pas éliminée de l'atmosphère qui entoure les sels en réaction, le maximum de vitesse se produit plus tôt. Pour l'échantillon obtenu au Fisher (III en pointillé), qui renferme plus de 2 % d'humidité et plus de 3,5 % d'eau de constitution, le maximum de la réaction apparaît environ 100°C avant la température des autres échantillons.

Si cette action de l'eau se manifeste sur la température à laquelle la vitesse de la réaction est maximum, elle semble avoir une influence beaucoup moins marquée sur son départ. En effet, dans le cas de l'échantillon III obtenu au Fisher, on observe une différence de l'ordre de 30°C seulement.

La méthode des températures croissantes nous a donc permis de mettre en évidence l'influence sur la réaction d'une impureté des produits de départ, à savoir l'humidité. Cette influence ne peut être étudiée quantitativement que par des essais isothermes : nous parlerons de cette question dans un prochain paragraphe (251) pour des essais en courant gazeux humide avec différents gaz porteurs.

2332) CATALYSE PAR LES ALCALINS

La catalyse par les alcalins est un exemple d'influence d'impuretés à valence différente (Na^+ dans Ba^{++}). Nous verrons plus loin qu'elle peut également s'interpréter par la formation d'un produit intermédiaire à réactivité plus grande, les arsénates alcalins réagissant plus tôt et plus vite que les alcalino-terreux.

23321) Action des carbonates alcalins à très faible dose (1 %) :

Nous avons préparé au mortier d'agate divers mélanges réactionnels en ajoutant à 990 mg de l'échantillon normal 10 mg des différents carbonates alcalins : Li, Na, K, Rb et Cs et tracé, pour chacun, la courbe degré d'avancement en fonction de la température (fig. 7).

L'influence de cette addition est considérable : on constate que le seuil¹ de réaction est abaissé d'une quantité d'autant plus grande que l'ion alcalin est plus gros, celui du potassium excepté :

Li : 40°, Na : 75°, Rb, Cs et K : 150°

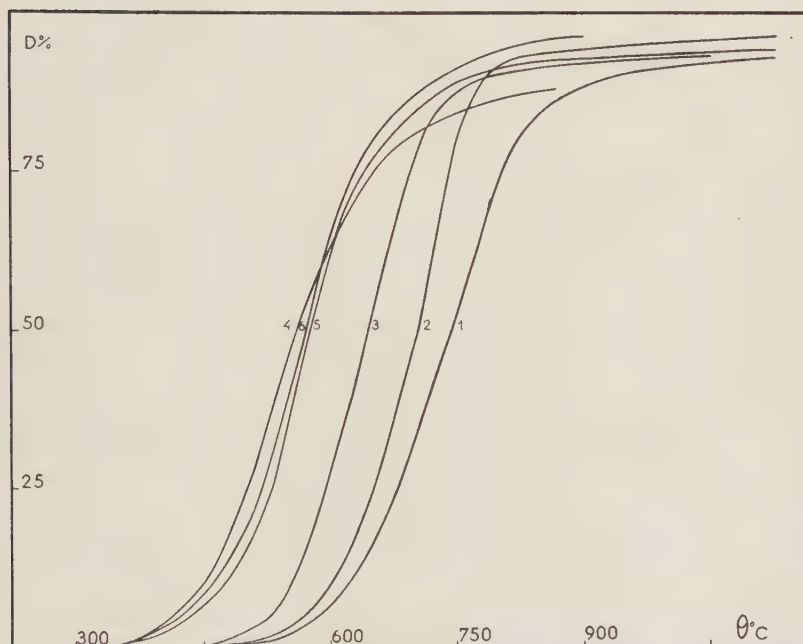


FIGURE 7

Courbe 1 : Essai normal

» 2 : + 1 % Li_2CO_3

» 3 : + 1 % Na_2CO_3

Courbe 4 : + 1 % K_2CO_3

» 5 : + 1 % Rb_2CO_3

» 6 : + 1 % Cs_2CO_3

La courbe du degré d'avancement en fonction de la température se trouve en première approximation décalée des quantités indiquées ci-dessus sur l'axe des températures. On constate toutefois une allure de courbe légèrement différente dans le cas du potassium. La forme en S de ces courbes fait que pour un faible décalage à l'origine, les

(1) La notion de seuil de réaction étant essentiellement relative puisqu'elle est fonction de la sensibilité de la méthode de mesure.

degrés d'avancement obtenus pour une même température sont très différents ; voici par exemple les valeurs atteintes à la température de 600° C.

Mélange normal :	6 %
1 % Li_2CO_3 :	9,5 %
1 % Na_2CO_3 :	28 %
1 % Rb_2CO_3 :	62,5 %
1 % Cs_2CO_3 :	66,5 %

Il est remarquable de constater qu'une addition de 1 % de carbonate de rubidium ou de césium multiplie par dix ou onze le degré d'avancement atteint à 600° C.

23322) *Cas particulier du sodium :*

L'action des ions sodium sur une réaction à l'état solide a déjà été signalée par MONTEL (1957) pour une réaction de synthèse de la fluorapatite.

Nous avons pour notre part recherché l'influence de la quantité de sodium ajoutée pour un même sel et l'influence de la nature de ce sel.

Pour un même sel, l'accroissement de la vitesse initiale est proportionnel à la quantité de sel, par conséquent à celle d'ions sodium ajoutée. Pour des quantités comprises entre 1/100^e et 1/1000^e cet accroissement de la vitesse initiale est approximativement linéaire (*Tableau I a*). Nous n'avons pas effectué d'essais avec des quantités inférieures à 1/1000^e — car on se trouve déjà dans les limites d'erreur d'homogénéité du mélange — ni supérieures à 1/100^e la vitesse de réaction devenant alors trop grande pour être mesurée convenablement.

Nos essais ont porté d'autre part sur du chlorure, du sulfate et du carbonate à raison de 1/100^e et à la température de 600° C. De deux sels de sodium utilisés, le plus actif est celui dont le pourcentage en sodium est le plus élevé. Le *Tableau I b* donne le facteur multiplicateur obtenu sur la vitesse initiale en fonction du pourcentage de sodium du sel utilisé.

Il résulte de cette étude sommaire que c'est le nombre d'ions sodium mis en jeu qui a une influence sur l'accélération de vitesse obtenue, avec toutefois une anomalie pour le carbonate de sodium qui produit un accroissement beaucoup plus grand que celui prévu. Cette action anormale du carbonate fait supposer que celui-ci réagit sur le pyroarséniate de baryum pour donner des sels doubles du type BaNaAsO_4 ou même du pyroarséniate de sodium $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ qui réagiraient ensuite plus vite. Cette interprétation peut être étendue aux autres carbonates alcalins. Des spectres de rayons X

effectués sur les produits de réaction n'ont pas permis de mettre en évidence ces produits intermédiaires, mais il convient de noter que les quantités mises en jeu sont trop faibles.

On peut penser que cette interprétation reste valable pour les autres sels de sodium d'acides oxygénés comme le sulfate, mais pour ce qui est du chlorure, il faut certainement faire appel à des hypothèses supplémentaires. Quoiqu'il en soit, notre but n'était pas de rechercher le mécanisme de cette catalyse, mais seulement de montrer l'influence considérable exercée par de très faibles quantités de sels alcalins.

TABLEAU Ia

<i>Quantité relative ajoutée Q</i>	<i>V initiale (600° C)</i>	<i>Accroissement A</i>	<i>A/Q</i>
0	18	—	—
1/1.000°	20	2	$2 \cdot 10^3$
1/500°	22	4	$2 \cdot 10^3$
1/200°	27	9	$1,8 \cdot 10^3$
1/100°	36	18	$1,8 \cdot 10^3$

TABLEAU Ib

<i>Nature du sel</i>	<i>V initiale (600° C)</i>	<i>Rapport V/V₀</i>	<i>% de Na dans le sel</i>
—	18	1	0
Na ₂ SO ₄	36	2	32
NaCl	54	3	40
Na ₂ CO ₃	220	12	43,3

234 - Températures de transformation

Les températures de transformation du carbonate de baryum sont connues :



De la forme orthorhombique à la forme hexagonale, la chaleur de transition est de 3,88 Kc, celle de la forme hexagonale à la forme cubique de 0,7 Kc par mole. Certains auteurs (HACKSPILL et WOLF 1937) ont également signalé une transformation allotropique à 910° C.

Nous avons pu montrer par analyse thermique que, dans l'intervalle de température où se produit la réaction (500-900° C), le pyroarséniate de baryum ne présente pas de points de transformation décelables.

Quoiqu'il en soit, les transformations de BaCO_3 ne constituent pas dans ce cas un facteur qui règle la vitesse de réaction puisque nous n'avons constaté aucune anomalie à ces températures dans les courbes tracées précédemment.

235 - Traitements thermiques préalables

La température de déshydratation de l'orthoarséniate bibarytique en pyroarséniate et celle de la dessiccation du carbonate ont une influence considérable sur la vitesse de réaction.

2351) TRAITEMENTS THERMIQUES

La méthode classique de préparation du pyroarséniate à partir d'orthoarséniate bibarytique est la déshydratation à 300° C. Ce procédé ne nous a pas donné satisfaction, car il fournit un pyroarséniate qui renferme encore pratiquement 0,5 % d'eau de constitution et nécessite des temps très longs. L'eau catalysant la réaction à des teneurs encore beaucoup plus faibles (voir 2331), nous avons préféré soumettre un même lot d'orthoarséniate bibarytique à des températures de déshydratation variées, comprises entre 400 et 900° C, méthode qui donne entière satisfaction pour ce qui est de l'élimination de l'eau. Ainsi à 900° C, sur 50 g de produit, il suffit de moins de 24 heures pour obtenir un pyroarséniate à moins de 0,1 % d'eau : ces valeurs sont relatives car la durée de l'opération est essentiellement fonction de l'épaisseur de la couche de produit à déshydrater.

Pour ce qui est du carbonate, nous avons opéré de même, bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'eau chimisorbée.

2352) PRODUITS OBTENUS

Des spectres de rayons X, effectués sur trois pyroarséniates obtenus respectivement à 400, 600 et 900° C, se sont révélés absolument identiques. Les mesures de densités par contre, donnent des valeurs différentes bien qu'assez voisines. C'est ce qui nous a conduit à penser que les surfaces réelles étaient différentes et non négligeables : c'est en effet ce que l'on observe en effectuant des mesures B.E.T. Nous avons pu tracer ainsi la courbe de l'évolution de la surface du pyroarséniate en fonction de sa température de déshydratation, courbe qui se révèle pratiquement linéaire dans l'intervalle de température considéré (fig. 8, courbe I).

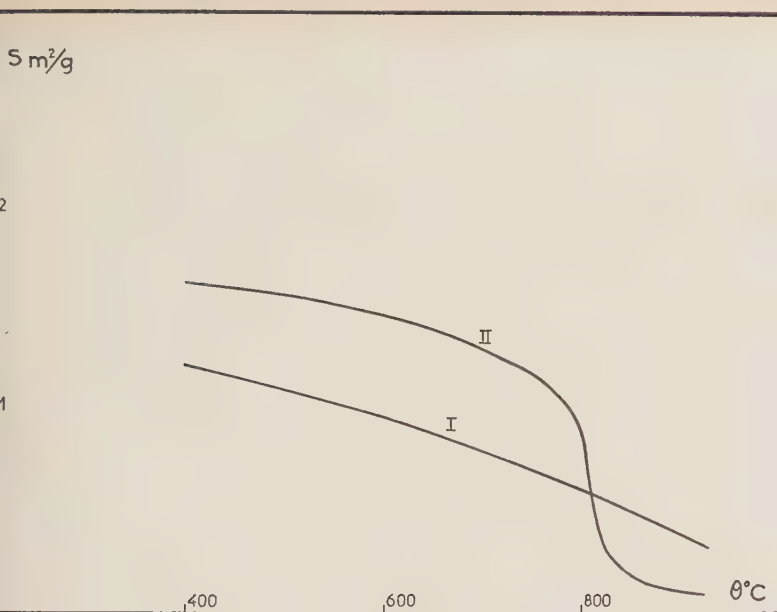
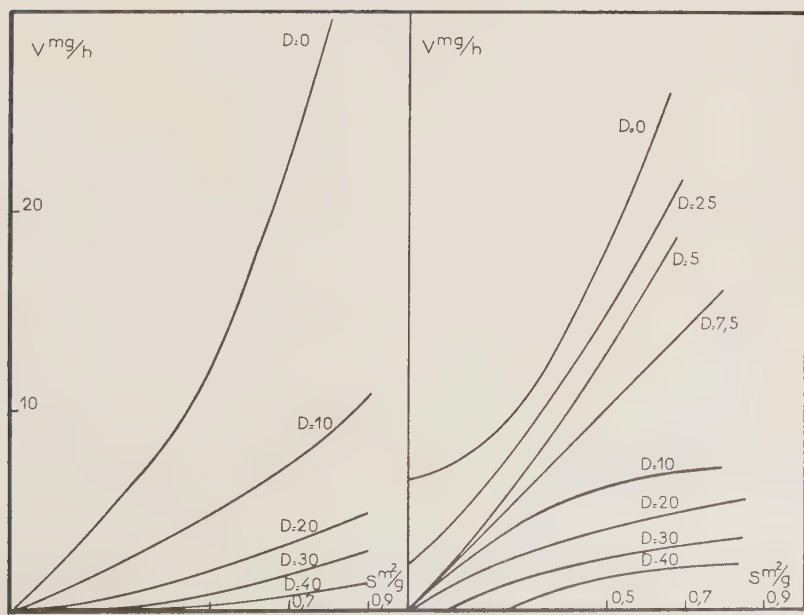


FIGURE 8

FIGURE 9

PYROARSÉNIATE

CARBONATE



Le pyroarséniate se présente ainsi comme un corps activé par déshydratation et, qui a probablement une structure poreuse. Les mesures effectuées ci-dessus laissent en effet supposer que les produits obtenus à des températures différentes ont même structure cristalline, mais qu'il y a variation continue dans leur structure macroscopique : ce pourrait être un passage progressif d'une microporosité (à basse température) à une macroporosité.

Pour ce qui est du carbonate, les faits sont très différents. Si deux carbonates obtenus à 400 et 600° C ont des densités voisines et mêmes spectres X, celui obtenu à 900° C présente une densité anormalement élevée, un spectre très légèrement différent et une surface de l'ordre de la surface géométrique des grains (0,1 m²/g). On peut alors en conclure qu'il s'agit d'une forme γ qui a gardé certaines caractéristiques de la forme β hexagonale beaucoup plus compacte : d'autant plus que la courbe de la surface obtenue en fonction de la température de dessiccation présente une chute assez nette aux environs de 800° C (fig. 8, courbe II). Il reste cependant un fait assez curieux, à savoir que des échantillons de BaCO₃ qui n'ont aucune raison de présenter une porosité quelconque aient des surfaces de l'ordre de 1,5 m²/g c'est-à-dire environ 30 fois la surface géométrique. En effet, les grains étant supposés sphériques, on a (dans le système CGS) la relation suivante entre la surface géométrique et le rayon des grains, en prenant $\mu = 4$ comme masse volumique du carbonate :

$$S = 3/4 R \quad (8)$$

ce qui donne pour $S = 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ $R = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

c'est-à-dire que les grains auraient un diamètre de l'ordre du micron, condition qui est loin d'être réalisée.

L'explication est certainement en relation avec la difficulté que l'on a à dessécher complètement ce carbonate qui perd en effet de l'eau jusqu'à plus de 300° C. C. DUVAL (1953) a également montré que le carbonate de baryum présente à la thermobalance une perte d'humidité jusqu'à environ 400° C. L'eau est certainement liée au sel par une liaison très forte dont la rupture provoque des perturbations superficielles ; il est probable qu'on doive envisager l'existence d'une certaine chimisorption avec formation superficielle d'hydroxydes.

2353) INFLUENCE SUR LA VITESSE DE RÉACTION

La répercussion de ces variations de surface sur la vitesse de réaction est considérable.

Nous avons représenté sur la figure 9 les vitesses obtenues en fonction des surfaces présentes initialement dans 1 g de mélange pour le pyroarséniate (9a) et le carbonate (9b), à différents degrés

d'avancement de la réaction. Cette représentation n'est rigoureuse que pour $D = 0$ puisque les surfaces évoluent au cours de la réaction. Mais les méthodes existantes actuellement permettent seulement la détermination de la surface totale des substances présentes dans un mélange et l'on ne peut par conséquent pas connaître les surfaces respectives de chaque produit pour un degré d'avancement donné. Ces courbes ont cependant l'avantage de mettre en évidence les rôles différents joués par les surfaces des deux substances.

L'allure des graphiques (9a) montre que l'action exercée par la surface du pyroarséniate est simple : les courbes passent par l'origine, le faisceau est unique. Ce rôle est très certainement limité à celui d'une surface de contact dont la représentation serait identique.

L'action exercée par la surface du carbonate semble beaucoup plus compliquée si l'on en juge d'après la complexité des courbes obtenues :

- Pour $0 < D < 5 \%$ celles-ci ne passent pas par l'origine et ont une concavité tournée vers les vitesses élevées.
- Pour $D = 7,5 \%$, on a une droite qui passe par l'origine $V = KS$ avec $K = 20$.
- A partir de 10 et jusqu'à 40 %, les courbes présentent une concavité tournée vers les faibles vitesses.

Deux faits retiennent particulièrement l'attention :

- La vitesse initiale, extrapolée pour une surface nulle, est de l'ordre de 6,5 mg/h. Cela indique que cette vitesse est relative à un processus qui, bien que dépendant de la surface du carbonate (pour des surfaces plus élevées, la vitesse dépend de cette surface), est davantage tributaire de celle du pyroarséniate.
- Le fait que, pour $D = 7,5 \%$, on ait une droite semble indiquer la présence d'un processus superficiel sur la surface du carbonate, processus que nous confirment les essais postérieurs.

Quoi qu'il en soit, la complexité des graphiques obtenus montre que la surface du carbonate joue un rôle beaucoup plus diversifié que celle du pyroarséniate. On peut en conclure qu'elle est le siège en début de réaction de plusieurs processus successifs qui se traduisent par des allures de courbes différentes.

236 - Conclusion

En conclusion de ce paragraphe dans lequel nous avons montré l'influence capitale de la texture des produits de départ, il convient

de remarquer qu'on ne devrait jamais donner une vitesse de réaction sans avoir précisé au préalable tous les paramètres relatifs à chacun de ses réactifs : méthode de préparation, granulométrie, teneur en éléments étrangers et étude de l'influence de ces éléments, traitements thermiques subis, etc., mais le fait de mélanger ces substances introduit encore des difficultés supplémentaires.

24 - FACTEURS PROVENANT DU MELANGE DES DEUX PRODUITS

241 - Mélange lui-même

Nous avons montré précédemment que le fait de mélanger les produits constitue une source d'erreurs : en effet, nous avons considéré que le mélange était homogène lorsque 80 % des dosages d' As_2O_5 donnaient une erreur relative inférieure à 1 %. Cette homogénéité relativement médiocre conduit à une mauvaise reproductibilité des essais, surtout en ce qui concerne les vitesses initiales où il est courant de constater des écarts de 0,5 pour une valeur de 20 mg/h.

A cela vient s'ajouter un phénomène extrêmement gênant qui est la ségrégation (A. DOLIQUE, 1950) : nous avons en effet constaté qu'après un temps donné, certains mélanges, initialement homogènes, donnent des courbes de vitesse réparties absolument au hasard autour de la courbe normale : ces écarts peuvent être très importants et atteindre 20 à 30 % de la vitesse initiale. La ségrégation est un phénomène d'autant plus gênant qu'il est imprévisible et pratiquement impossible à éviter.

La nature du mélangeur utilisé est également un facteur non négligeable, puisqu'elle influence certains paramètres physiques du mélange, tels que la taille des agglomérés produits, la teneur en humidité et la granulométrie. C'est ainsi que si l'on compare les vitesses obtenues pour deux mélanges effectués, l'un au mortier, l'autre au mélangeur cubique, on constate que la vitesse initiale est supérieure pour le second, mais la réaction se ralentit rapidement et après une heure ou deux la vitesse est plus faible avec la préparation obtenue mécaniquement. Ceci est dû, d'une part à la mauvaise homogénéité du mélange que nous avons déjà soulignée, d'autre part au fait que l'échantillon préparé au mélangeur se présente sous forme d'agglomérés (jusqu'à 1 mm de diamètre). Il est probable que la réaction est plus rapide à l'intérieur d'un aggloméré, mais plus lente d'un granule à l'autre, les distances entre produits réagissants étant alors beaucoup plus grandes.

Nous avons également constaté sur tous nos mélanges, quelle que soit leur provenance, un phénomène assez curieux : le vieillissement.

242 - Vieillissement de l'échantillon

Quatre mois environ après les premiers essais sur le mélange au mortier, des études identiques ont été effectuées sur le même échantillon. Les courbes de la vitesse en fonction du temps se placent nettement au-dessous de celles obtenues précédemment, il ne s'agit pas d'un phénomène de ségrégation car les courbes sont toujours décalées vers le bas. Cette différence est loin d'être négligeable ; en effet, la vitesse initiale a diminué d'environ 30 % et le degré d'avancement obtenu après huit heures de réaction n'est plus que de 49 % au lieu de 58 précédemment. Si l'on compare les courbes de la vitesse en fonction du degré d'avancement, on constate que les deux coïncident à peu près moyennant une translation suivant l'axe des degrés d'avancement.

Nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas d'une réaction à la température ordinaire en mesurant périodiquement la pression à l'aide d'une jauge Pirani dans un ballon clos où nous avons introduit 10 g de mélange frais et fait un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure. Cette pression n'a pratiquement pas varié en six mois, alors qu'un degré d'avancement de 1 % aurait causé une augmentation de pression de 5 mm de mercure, comme il est facile de le calculer. Ce phénomène qui a déjà été quelquefois constaté dans certains cas, n'a jamais été expliqué de façon entièrement satisfaisante. Certains auteurs ont remarqué que le temps pendant lequel un solide est stocké influe sur sa vitesse de décomposition thermique. BOLDYREV (1957) explique ce phénomène par des changements dans les alignements cristallins et la formation de défauts dans la structure cristalline. Le phénomène qui nous préoccupe, bien que voisin par ses conséquences, doit avoir une cause assez différente. En effet, nous n'avons jamais constaté ce vieillissement pour des produits stockés séparément, mais seulement lorsqu'ils étaient mélangés. Nous pensons qu'il s'agit ici d'un phénomène purement superficiel, tel que modifications, et probablement diminution, des surfaces réelles par action des gaz adsorbés et en particulier de l'eau, le tout compliqué d'une interaction entre les deux produits. En effet, des mesures de surface réelle effectuées à un an d'intervalle sur du pyroarséniate pur ont conduit exactement à la même valeur. Ce serait en quelque sorte une espèce de « désactivation » des (ou d'un des) produits en présence l'un de l'autre.

Avec la ségrégation, ce phénomène est très gênant car il oblige à toujours opérer sur des mélanges fraîchement préparés (un mois au maximum), ce qui ne permet pas, par exemple, de comparer les vitesses des divers échantillons à un mélange de référence obtenu une fois pour toutes.

243 - Proportions du mélange

D'après l'équation globale, la réaction est en principe équimoléculaire. Cependant, on constate qu'on obtient une réactivité plus grande si l'on met en présence 2 moles de carbonate et 1 de pyroarséniate, la réactivité étant ici la seule grandeur à considérer, puisque la perte de poids théorique varie avec le nombre de moles de carbonate. On peut penser que l'augmentation de ce nombre de moles combat la non-homogénéité du mélange. Mais si ce phénomène était le seul en cause, on devrait obtenir assez rapidement une réactivité limite ; or, l'expérience a prouvé qu'il n'en est pas ainsi, puisqu'avec 10 moles de carbonate pour 1 de pyroarséniate, on obtient une réactivité encore beaucoup plus grande : l'explication serait la suivante. Après un certain temps, la réaction nécessite pour se poursuivre la diffusion d'un ou des deux produits à travers la couche de tribarytique formé, la vitesse devenant d'autant plus faible que cette couche est plus épaisse. Pour un mélange équimoléculaire, l'épaisseur de cette couche est maximum puisque la réaction nécessite, pour être totale, la consommation complète des deux produits, c'est-à-dire la formation de tribarytique jusqu'au centre des grains. Lorsqu'on augmente le nombre de moles de carbonate, cette épaisseur diminue puisque le volume de chaque grain de carbonate ayant réagi est à peu près la fraction correspondant au volume d'un grain divisé par le nombre de moles de carbonate utilisé. Cette explication géométrique est certainement un peu simpliste car ce phénomène ne doit pas être le seul à se produire (courbes apparemment aberrantes pour $n = 3$ et $n = 4$), mais elle a l'avantage de montrer que pour les calculs cinétiques, le mélange équimoléculaire convient uniquement puisque seul il conserve le mécanisme à considérer.

25 - FACTEURS INDEPENDANTS DES PRODUITS

Nous traiterons ici de l'influence de l'atmosphère gazeuse qui est davantage tributaire de la nature du gaz que de celle de la substance. L'étude de l'influence de la pression nous amènera aux essais sous vide.

L'influence des gaz adsorbés sur la vitesse d'une réaction à l'état solide est une question qui a beaucoup préoccupé les auteurs, en particulier HEDVALL (1939, 1943), FORESTIER et collaborateurs (1947 à 1956), HENRICH (1954), TRAMBOUZE et SILVENT (1960) pour n'en citer que quelques-uns.

Les conclusions de FORESTIER sont les suivantes :

- la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température de liquéfaction du gaz utilisé, donc du pourcentage de gaz adsorbé ;
- pour un même gaz, la vitesse de réaction paraît être une fonction décroissante approximativement linéaire du logarithme de la pression.

Il est bien entendu qu'il s'agit de la vitesse de réaction et non pas de la vitesse globale qui peut dépendre d'un processus de diffusion.

Nous avons pour notre part constaté l'influence de la nature du gaz et de la pression sur la vitesse globale de la réaction considérée.

251 - Influence de l'atmosphère gazeuse

Moyennant l'adjonction à la thermobalance d'un appareil annexe, nous avons pu effectuer des essais en courant de divers gaz, à volonté, secs ou humides. La pression était réglée à environ 750 mm de mercure (1 cm de moins que la pression atmosphérique) par un limiteur de dépression à mercure.

2511) INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ

La *figure 10* présente les vitesses globales obtenues pour des études effectuées en courant d'azote, d'air, d'oxygène et de CO_2 secs et d'air et d'azote humides saturés par barbotage à 20° C.

On constate alors qu'on obtient une vitesse propre pour chaque gaz et que l'allure générale des courbes est analogue pour les différents gaz, sauf pour CO_2 .

On peut donc dire que, même inerte chimiquement vis-à-vis de la réaction étudiée comme l'azote, l'oxygène et l'air, la nature du gaz intervient puisque les vitesses sont différentes. Le classement par ordre de vitesses croissantes (non compris CO_2) donne : N_2 , air, O_2 , H_2O , c'est-à-dire l'ordre des températures d'ébullition exprimées en degrés absolus, ce qui serait conforme à la règle énoncée par FORESTIER, à condition que la vitesse globale initiale mesurée soit la vitesse de réaction.

2512) CAS PARTICULIER DU GAZ CARBONIQUE

La courbe obtenue en courant de CO_2 (fig. 10) présente une forme particulière. Il est assez logique de penser que ce gaz, s'il agit comme tel en tant que gaz (la courbe reprend son allure normale à partir d'un certain temps), peut avoir une action particulière étant

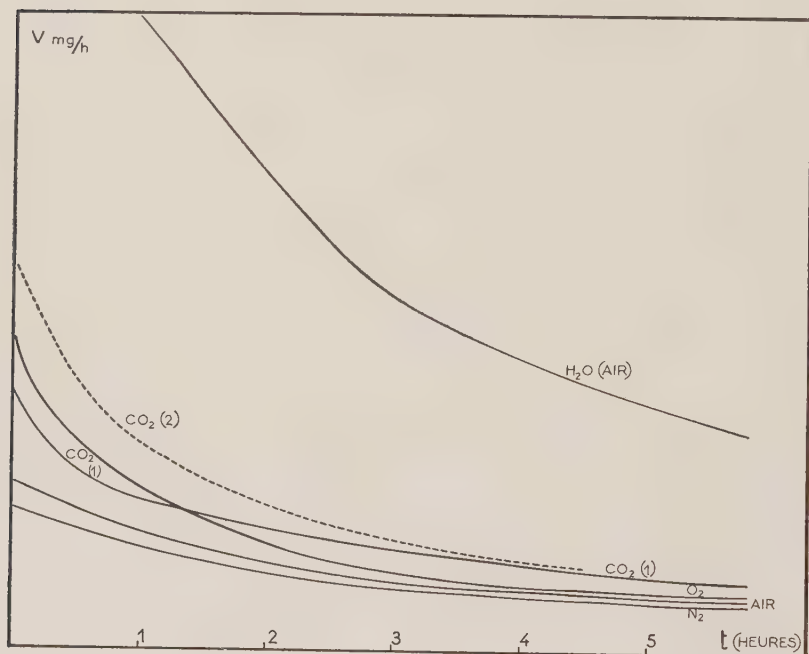


FIGURE 10

donné qu'il est un produit de la réaction. Nous nous sommes assuré que le débit de CO_2 , à condition qu'il soit suffisant, ne jouait pas de rôle sur la vitesse de réaction. Par contre, on peut affirmer que ce gaz exerce un effet retardateur en début de réaction. En effet, si l'on restitue au graphique sa forme normale (ce qui est aisé puisque les pentes finales sont approximativement les mêmes), on s'aperçoit que la courbe corrigée (en pointillés) qui représente l'action de CO_2 en tant que fluide physique, d'une part suit la règle des points

d'ébullition, et d'autre part se trouve en début de réaction au-dessus de la courbe représentant l'action de CO_2 en tant qu'agent chimique. On peut donc en déduire que l'effet retardateur de CO_2 , agent chimique, est représenté à chaque instant par le rapport des deux valeurs correspondant à ces deux courbes (*Tableau II*).

TABLEAU II

	Temps (heures)					
	0	1	2	3	4	5
V_1	8	4,7	3,8	3,2	2,7	2,4
V_2	12,5	6,5	4,5	3,4	2,8	2,4
V_1/V_2	0,64	0,72	0,84	0,94	0,97	1
D (%)	5	14	20	24	27,5	30

Ce tableau montre que l'effet retardateur de CO_2 , voisin de $2/3$ en début de réaction, tend vers 1 après quatre ou cinq heures : cela permet d'affirmer avec certitude qu'un processus de diffusion masquée pure ne se produit, dans ce cas, qu'à partir de cinq heures de réaction, c'est-à-dire ici pour un degré d'avancement de l'ordre de 30 %. C'est à ce processus que doivent être imputées les vitesses faibles obtenues à ce moment, ce qui laisse présager qu'à partir d'un certain degré d'avancement, la vitesse globale est limitée par la vitesse de diffusion.

2513) CAS PARTICULIER DE L'EAU

Nous avons déjà vu que l'eau, impureté du pyroarséniate, favorisait la réaction. Nous retrouvons ici cet effet encore plus marqué, les quantités mises en jeu étant plus importantes. Cette action de l'eau peut s'exercer de plusieurs façons :

— *Effet comme gaz adsorbé :*

KLYASHTORNYI (1960) a montré que pendant l'adsorption d'un mélange de CO_2 et H_2O par un carbonate solide, la surface de ce carbonate se recouvre d'un film de solution saturée si $h_a > h$ et si la fraction molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ est plus grande que 1 (h_a humidité relative de l'air, h point hygroscopique du carbonate). Ce pourrait être une cause d'accélération de la réaction, le film liquide formé assurant un excellent contact entre les réactifs.

— *Réactif chimisorbé :*

L'action de l'eau sur le pyroarséniate donne de l'orthoarséniate bibarytique qui, au point de vue structure, est plus proche de l'orthoarséniate tribarytique, produit formé par la réaction. En principe, l'orthoarséniate bibarytique n'est pas stable au-dessus de 300°C , mais nous avons vu qu'il reste toujours environ 0,1 % d'eau dans le pyroarséniate : cette eau est certainement très fortement chimisorbée, de sorte qu'il y a toujours un peu d'orthoarséniate bibarytique dans le pyroarséniate.

— *Eutectique ternaire :*

BaCO_3 est une substance réfractaire, mais LANDER (1949) a rapporté l'existence d'un eutectique entre BaCO_3 et BaO à 1.060°C . Un eutectique ternaire peut également se développer avec Ba(OH)_2 formé par la vapeur d'eau de l'atmosphère qui réagit sur la surface ; un autre facteur de la formation d'un eutectique liquide peut être la formation de BaO_2 pendant la décomposition de BaCO_3 . Un seul de ces facteurs peut être responsable de l'apparition d'un liquide sur la surface du carbonate.

Le mécanisme n° 2 (formation d'orthoarséniate bibarytique) est nécessairement limité, tandis que le troisième doit se produire à plus haute température, nous pensons que c'est certainement le premier mécanisme proposé qui est prépondérant.

2514) CONCLUSION

Cette étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse met en évidence l'importance considérable jouée par la surface dans la réaction étudiée. S'il est certain qu'à partir d'un degré d'avancement de 30 % environ le contact entre les réactifs est assuré (dans ce cas) par un processus de diffusion purement massique, il est probable qu'avant cette valeur le contact est établi par un processus superficiel, ce qui expliquerait l'action considérable sur la vitesse de celui-ci de gaz inertes chimiquement et surtout de l'eau. En effet, les gaz adsorbés n'ont d'influence notable que sur la vitesse de réaction ou sur la vitesse d'un processus de diffusion superficielle. Nous montrerons par la suite dans le dernier chapitre que cette hypothèse est parfaitement justifiée.

Si cette étude nous a donné des renseignements très intéressants, il ne faut pas oublier que notre but était jusqu'ici l'élimination de l'effet des facteurs étrangers à la réaction. C'est pour éliminer cette influence de l'atmosphère gazeuse que nous avons effectué une étude de la réaction sous vide.

252 - Etude de la réaction sous vide

2521) INFLUENCE DE LA PRESSION

La vitesse globale diminue avec la pression. Le fait de passer de 760 à 10^{-2} mm de mercure correspond approximativement à une baisse de température de l'ordre de 20°C , ce qui n'est pas du tout en accord avec la règle énoncée par FORESTIER, selon laquelle la vitesse diminue à peu près linéairement avec le logarithme de la pression. Cette vitesse globale serait donc due en grande partie à un processus de diffusion qui ne dépend pas de la pression et auquel s'ajoute, à la pression atmosphérique ou en courant gazeux, une accélération de vitesse provoquée par l'action des gaz sur la surface des solides.

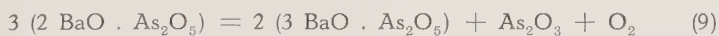
De toutes façons, le fait que cette vitesse soit plus faible sous vide prouve sans ambiguïté que la vitesse de réaction n'est pas limitée par la diffusion de CO_2 vers l'extérieur.

2522) ETUDE SOUS 10^{-2} mm DE MERCURE

25221) Conditions opératoires :

Nous avons choisi cette pression de 10^{-2} mm de mercure étant donné qu'elle est très facile à réaliser (une bonne pompe à palettes suffit) et à maintenir constante malgré le dégagement gazeux de la réaction. Une pression plus faible aurait été très délicate à maintenir à des températures plus élevées auxquelles le dégagement de CO_2 devient plus important.

Le domaine thermique dans lequel on peut travailler est alors considérablement réduit : en effet, sous cette pression, on commence à percevoir dès 800°C un début de décomposition thermique du pyroarséniate et du carbonate :



Ces dissociations entraînent une perte de poids qui se superpose à celle produite par la réaction dont elles risquent de modifier le mécanisme. Nous avons donc opéré uniquement dans le domaine compris entre 600 et 800°C .

25222) Résultats de l'étude sous vide :

Les courbes de vitesse obtenues ont la même forme que celles relatives à la pression atmosphérique, à cette différence près qu'elles se placent en dessous à une distance qui correspond à peu près à une baisse de température de l'ordre de 20°C . Nous n'avons pas constaté de différence de vitesse entre produits dégazés et non dégazés.

Il semble que le fait de travailler sous vide élimine l'influence de la plupart des facteurs qui tendent à compliquer le déroulement réactionnel et que la vitesse globale mesurée dans ces conditions dépende alors presque uniquement de deux processus : réaction chimique et diffusion.

Mais, malgré cette étude systématique de nombreux facteurs, nous n'avons pu formuler que des hypothèses sur le mécanisme réactionnel. Certaines semblent très acceptables, mais elles doivent néanmoins être confirmées par une étude de la réaction entreprise d'une manière différente : c'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 3

Généralisation de la réaction Influence de la taille des anions et des cations

L'étude que nous présentons dans ce chapitre est en quelque sorte une généralisation de l'étude de la réaction précédente. Celle-ci peut alors s'écrire :



M désignant un cation alcalino-terreux, M' un alcalin et M'' un élément non métallique de la colonne 5 du tableau périodique, azote non compris puisqu'il ne peut former de composés comparables. M'' a été limité volontairement à l'arsenic et au phosphore.

Une étude isotherme de vitesse de réaction entreprise dans ces conditions n'aurait eu aucun sens. En effet, trop de facteurs jouent pour autant de produits différents : il aurait d'ailleurs été impossible de préciser une température d'expérience commune. C'est pour cette raison que nous nous sommes contenté d'une comparaison approchée des vitesses de réaction à toutes températures, en traçant pour chaque essai la courbe du degré d'avancement en fonction de la température, la vitesse étant définie à chaque instant comme la tangente à cette courbe, ce qui a l'avantage de rendre toutes les vitesses comparables puisque ramenées à un pourcentage.

31 - EXISTENCE ET STABILITE DES PRODUITS DE REACTION

Thermodynamiquement, une réaction entre solides qui dégage un produit gazeux est toujours possible, car la formation de gaz s'accompagne d'une création d'entropie très importante par rapport à la

variation d'entropie qui se produit au sein du système solide. Cette réaction serait donc possible dans toute la classification périodique, mais elle est limitée par l'existence des produits et par leur stabilité lorsqu'ils existent.

De nombreux auteurs ont étudié la décomposition thermique des carbonates, laquelle produit du gaz carbonique, donc une perte de poids très importante à la thermobalance. Mais les résultats ne concordent pas toujours (nous donnons dans le *Tableau III* les températures de fusion et de décomposition de quelques carbonates d'après des résultats provenant de deux sources différentes). D'autre part, le problème se complique par suite de l'hygroscopicité très grande de certains : CO_3Cs_2 par exemple qui manifeste une perte importante d'humidité jusqu'à plus de 300°C , cette humidité en catalysant la réaction peut alors fausser son étude.

C'est pourquoi nous avons préféré établir, pour chaque carbonate, par la méthode des températures croissantes, un thermogramme valable dans les conditions opératoires exactes où nous avons par la suite étudié la réaction.

Il n'existe qu'un petit nombre de carbonates stables dans le domaine de températures où se produit cette réaction. Celle-ci est certainement possible avec les oxydes après décomposition des carbonates ; de toutes façons, si elle se produit, elle est alors impossible à étudier par thermogravimétrie et il faut avoir recours aux spectres de rayons X pour caractériser les produits finals. Nous n'avons donc étudié que les réactions mettant en jeu des carbonates stables aux températures où nous opérons ; ce qui limite pratiquement ces recherches aux alcalins et alcalinoterreux.

Pour ce qui est des pyroarsénates, nous avons aussi effectué le thermogramme de chaque produit et nous nous sommes également limité aux alcalins et alcalinoterreux bien que nous ayons montré que la réaction était possible avec d'autres cations, notamment Cu, Ni et Co.

32 - INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ANION ET DE LA CHARGE DU CATION DU SEL I

La *figure 11* représente les courbes du degré d'avancement en fonction de la température pour les mélanges réactionnels suivants :

- Courbe 1: $2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- » 2: $2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- » 3: $2 \text{ BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3$
- » 4: $3 \text{ BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3$

TABLEAU III

Composé	Taille du cation ¹	Chaleur de formation ² (KCal)	Température de décomposition ³ (°C)	Température de fusion ⁴ (°C)	Forme cristalline ⁵
Cs ₂ CO ₃	1,65	97	très élevée	d 610	
Rb ₂ CO ₃	1,49	97	très élevée	837	
K ₂ CO ₃	1,33	95	très élevée	891	mono.
Na ₂ CO ₃	0,98	78	très élevée	851	
Li ₂ CO ₃	0,78	56	1.270	618	mono.
BaCO ₃	1,43	64	1.360	1.740 (90 atm) 982 → α 811 → β 1.497 (60 atm) d 1.340	α hexag. β γ rhomb.
SrCO ₃	1,27	57	1.275	1.339 (102 atm) d 825	rhomb. rhomb. ou hexag.
CaCO ₃	1,06	44	812	d 350	?
MgCO ₃	0,78	28	500		
BeCO ₃	0,34	—	100		
PbCO ₃	1,32	23	350	d 315	rhomb.
ZnCO ₃	0,83	16	300	d 300	
Ag ₂ CO ₃	1,13	20	220	d 218	

(1 - 2 - 3) D'après W.A. WEYL (1956).

(4 - 5) D'après Handbook of chemistry and physics, 1960.

On constate immédiatement que les pyroarsénates et pyrophosphates conduisent à des courbes d'allure différente. Si, dans les deux cas, leur forme est celle d'un S, les deux premières présentent une partie pratiquement linéaire pour $20 < D < 80 \%$, alors que les secondes sont beaucoup plus incurvées : c'est à notre avis l'indice d'une différence entre les mécanismes cinétiques.

Les températures auxquelles la réaction commence à se produire à une vitesse observable sont :

— Pyroarséniate	{	alcalin	300° C
		alcalino-terreux	500° C
— Pyrophosphate	{	alcalin	350° C
		alcalino-terreux	575° C

ce qui prouve que les arsénates commencent à réagir avant les phosphates et que la nature et surtout la charge du cation du sel 1 a une influence très importante sur la cinétique de ces réactions.

33 - INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA CHARGE DU CATION DU SEL 1 ET DU CARBONATE

331 - Taille et charge du cation du carbonate

Nous avons pour cela fait réagir du pyroarséniate de baryum avec les différents carbonates alcalins et alcalinoterreux, et tracé les mêmes courbes que précédemment (*fig. 12*).

— Courbe 1 :	2 BaO .	As ₂ O ₅ +	Cs ₂ CO ₃
— » 2 :	»	+	Rb ₂ CO ₃
— » 3 :	»	+	K ₂ CO ₃
— » 4 :	»	+	Na ₂ CO ₃
— » 5 :	»	+	Li ₂ CO ₃
— » 6 :	»	+	BaCO ₃
— » 7 :	»	+	SrCO ₃

La courbe 8, très incomplète, est relative à 2 BaO . As₂O₅ + CaCO₃, l'essai a été interrompu au moment où ce carbonate commençait à se dissocier.

On déduit de ces courbes trois faits essentiels :

- Le seuil de réaction est approximativement le même pour tous les cations alcalins (300° C) et alcalinoterreux (500° C), ce qui montre que plus la charge du cation du carbonate est petite, plus la réaction se produit tôt.
- Les courbes présentent toutes la même allure — K excepté — et notamment une partie approximativement linéaire pour

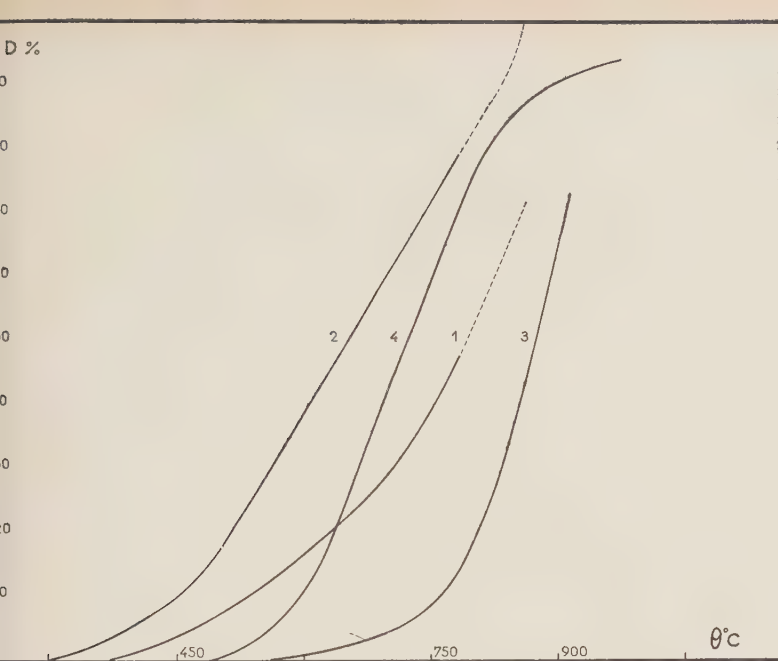
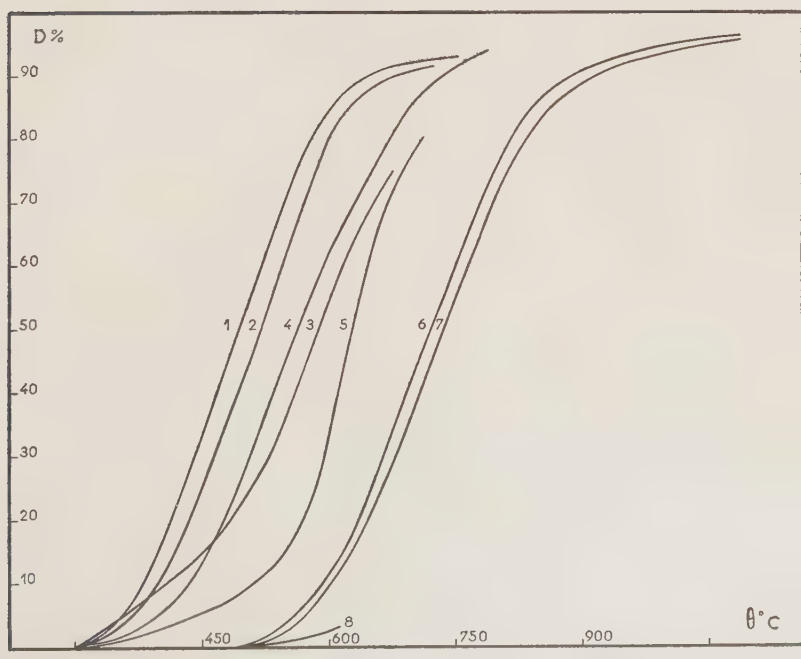


FIGURE 11

FIGURE 12



25 < D < 75 % dont les pentes sont à peu près égales (*Tableau IV*), ce qui est l'indice de mécanismes de réaction identiques ou très voisins.

- Si l'on considère les parties linéaires, les droites en question sont décalées sur l'axe des températures, de telle sorte qu'à charge égale, le carbonate qui a le cation le plus gros réagit le plus vite (*Tableau IV*) — K excepté. La différence de degré d'avancement qui en résulte peut être très importante; exemple: Li_2CO_3 et Cs_2CO_3 qui commencent à réagir à 300° C ont atteint à 500° C des degrés d'avancement respectifs de 7,5 et 50 %.

TABLEAU IV

Nature du carbonate	Pente pour D = 50 %	T° C à laquelle est atteint un D de 50 %
Cs_2CO_3	0,36	497
Rb_2CO_3	0,3	520
K_2CO_3	0,33	588
Na_2CO_3	0,34	559
Li_2CO_3	0,25	625
BaCO_3	0,35	722
SrCO_3	0,36	739
CaCO_3	—	—

Il convient de remarquer aussi qu'il suffit de 1 % des divers carbonates alcalins dans du carbonate de baryum pour qu'on obtienne déjà ce classement, y compris l'anomalie relative à K_2CO_3 (voir 23321).

La vitesse globale est donc extrêmement sensible à la taille et à la charge du cation du carbonate, nous verrons dans le dernier paragraphe l'interprétation que l'on peut donner de ce phénomène.

332 - Taille et charge du cation du sel I

La *figure 13* donne les courbes du degré d'avancement en fonction de la température obtenues en faisant réagir BaCO_3 avec différents pyroarsénates :

- Courbe 1 : BaCO_3 + Pyroarséniate de sodium
- » 2 : BaCO_3 + Pyroarséniate de baryum
- » 3 : BaCO_3 + Pyroarséniate de strontium
- » 4 : BaCO_3 + Pyroarséniate de calcium
- » 5 : BaCO_3 + Pyroarséniate de magnésium

On constate que le classement par charge et par taille des cations est toujours le même et qu'il est ainsi également valable pour le cation du pyroarséniate. Par contre, il semble que chaque pyroarséniate donne une courbe d'une allure différente, notamment en ce qui concerne la pente de la partie linéaire ; cette remarque se confirme si l'on fait réagir avec du carbonate de baryum des pyroarséniates de métaux bivalents non alcalinoterreux, comme par exemple les pyroarséniates de Cu, Ni et Co : on obtient alors des pentes très distinctes.

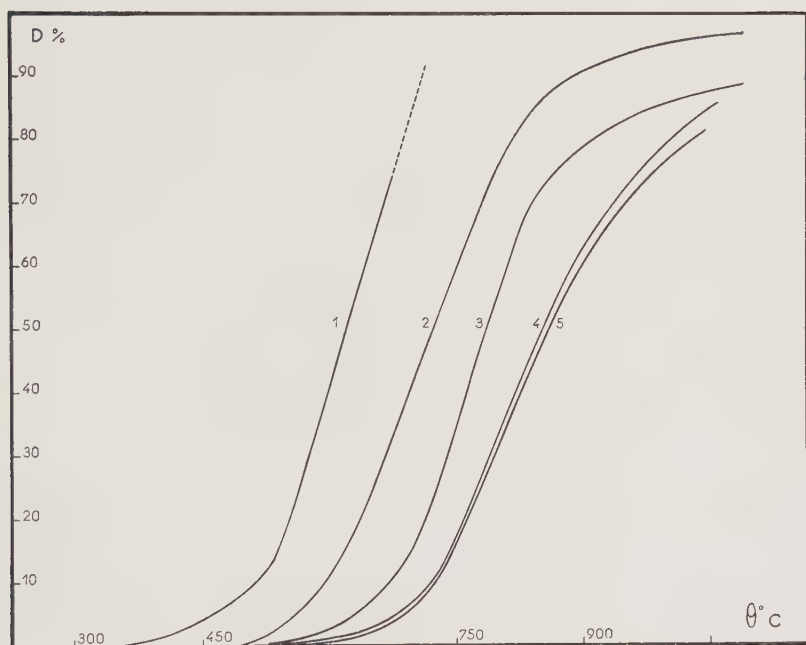


FIGURE 13

D'autre part, la réaction devient alors possible avec certains cations dont les carbonates sont dissociables, les pyroarséniates correspondant l'étant moins. L'exemple type est celui du calcium dont le carbonate se dissocie avant 800°C (réaction $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{CaCO}_3$ impossible à suivre), tandis que le pyroarséniate est stable jusqu'à plus de 1.000°C (réaction $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3$ possible).

34 - ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

341 - Même cation dans les deux sels

Une série d'essais, effectuée avec des pyroarséniates et des carbonates du même cation alcalinoterreux, montre que les degrés d'avancement en fonction de la température sont plus élevés pour le baryum que pour le strontium ; pour ce qui est du calcium, l'essai n'est pas concluant puisque le carbonate se dissocie, mais il montre néanmoins que l'arséniate de calcium n'a pas encore réagi alors que la réaction s'est déjà produite pour le strontium. Par conséquent, l'ordre dans lequel réagissent, dans ce cas, les cations alcalinoterreux (Ba, Sr, Ca), est le même que l'ordre des tailles établi précédemment. Ce résultat élimine toute théorie de mécanisme par les tensions de vapeur. En effet, si la « préformation » dans le réseau du carbonate de groupes CO_2 réglait la cinétique, l'ordre serait inverse, puisque CaCO_3 (812°C) se dissocie bien avant SrCO_3 (1.275°C) et lui-même avant BaCO_3 (1.360°C). Nous avons également étudié le cas du sodium et vérifié qu'il réagissait avant le baryum, ce qui confirme la règle des charges établie précédemment. Cependant le phénomène est dans ce cas plus compliqué ; en effet, on assiste au-dessus de 820°C à un dépassement de la perte de poids théorique si l'on ajoute un excès de carbonate. Nous avons pu montrer par analyse thermique différentielle que cette température correspond approximativement au point de fusion du pyroarséniate de sodium : il y a peut-être à ce moment formation à l'état fondu de sels plus basiques ou d'un arséniate tribasique avec un excès de soude dont l'existence a déjà été mise en évidence dans l'étude du diagramme $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nous n'avons donc pas tenu compte pour cette étude des phénomènes qui se produisent au-dessus de 820°C .

342 - Réactions réciproques

Nous avons appelé réactions réciproques les deux réactions dont les produits initiaux découlent l'un de l'autre par inversion des cations dans le pyroarséniate et le carbonate. Par exemple, $2 \text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{SrCO}_3$ et $2 \text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3$ sont des réactions réciproques.

L'expérience a montré que les courbes de vitesse obtenues pour de telles réactions sont identiques ou très voisines, à l'exception du cas $\text{Na} - \text{Ba}$ où les pentes obtenues sont légèrement différentes : 0,3 et 0,5.

35 - PRODUITS FORMES - CONCLUSION

Le premier problème qui se pose à la suite de cette étude est de déterminer la nature des sels formés. Les spectres de rayons X de tous les produits obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Dans tous les cas où le pyroarséniate et le carbonate sont d'un même cation alcalin ou alcalino-terreux, le produit de réaction est l'orthoarséniate tribasique $M_3(AsO_4)_2$ ou M'_3AsO_4 . Nous n'avons pas pu mettre en évidence dans le cas du sodium la formation d'un sel plus basique.
- Quand les cations sont différents, il y a deux possibilités : si les deux sont alcalino-terreux, on obtient un mélange des deux orthoarsénates tribasiques. Par contre, si l'un des cations est alcalin et l'autre alcalino-terreux, on obtient un arséniate mixte $MM' AsO_4$. Il semble que cette conclusion soit encore valable dans les cas Ba-Rb et Ba-Cs, bien que les spectres obtenus soient alors relativement flous.
- Deux réactions réciproques mettant en jeu un cation alcalin et un alcalino-terreux conduisent au même sel : l'arséniate mixte. Dans le cas où les deux cations sont alcalino-terreux, on obtient le mélange des deux orthoarsénates tribasiques.

Ces constatations ouvrent la voie à une nouvelle méthode de synthèse des arsénates mixtes alcalin-alcalino-terreux lorsqu'ils ne peuvent être obtenus facilement par précipitation.

L'interprétation des allures de courbes et des vitesses relatives obtenues présente également un grand intérêt pour ce qui est de la détermination du mécanisme de la réaction étudiée.

Le début des courbes en S peut être considéré comme dû à la vitesse de réaction. En effet, à l'instant initial, certaines parties des produits sont pratiquement en contact et un processus de diffusion n'est pas nécessaire pour assurer le contact entre les réactifs. Ceci est en accord avec les conclusions du chapitre précédent, notamment avec l'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse. Il en résulterait donc que les énergies d'activation nécessaires à la formation de tous les arsénates mixtes alcalin-alcalino-terreux seraient sensiblement identiques puisque le seuil de réaction est le même et que si ce point de réaction est un peu tributaire des facteurs de fréquence, il dépend surtout des énergies d'activation de réaction. La même conclusion est applicable aux arsénates tribasiques alcalino-terreux.

La partie linéaire de la courbe doit être imputée à un processus de diffusion massique dans les produits formés, les limites de ce processus sont très mal définies : il y a probablement diffusion massique pure à partir d'un degré d'avancement compris entre 20 et 30 %, ce qui correspond au début de la partie linéaire de la courbe.

Le problème de diffusion dans son ensemble est très complexe : il serait en effet nécessaire de savoir si le produit de réaction se forme côté pyroarséniate, côté carbonate, ou des deux côtés à la fois : ceci sera déterminé dans le prochain chapitre par une méthode plus directe.

Quel que soit le mécanisme, le contact entre les réactifs par diffusion nécessite dans tous les cas un processus d'autodiffusion des ions dans le produit formé, une fois que la couche de celui-ci est suffisamment épaisse pour séparer les produits initiaux.

J. CABANÉ et J. BÉNARD (1959) ont montré sur plusieurs séries de sels alcalins que ces énergies d'activation d'autodiffusion évoluaient dans le même sens que les points de fusion des sels considérés. C'est bien ce que l'on constate ici puisque les composés de cations alcalino-terreux réagissent à température plus élevée, les arséniates tribasiques alcalino-terreux sont en effet des produits très stables, leurs points de fusion ont été déterminés par H. GUÉRIN (1937) et se situent respectivement pour Ca, Sr et Ba à $1.455 \pm 5^\circ \text{C}$, $1.635 \pm 5^\circ \text{C}$ et $1.605 \pm 5^\circ \text{C}$, ce qui laisse supposer que les énergies d'activation correspondantes sont relativement élevées et assez voisines. Les arséniates alcalins et les sels mixtes, bien qu'assez mal connus, surtout les seconds, sont beaucoup moins stables puisqu'ils sont pratiquement tous décomposés ou fondus à 1.000°C . Ceci expliquerait donc que les sels à cation alcalin réagissent plus tôt, mais ne permet pas d'interpréter le classement par taille obtenu.

Plusieurs auteurs ont déjà constaté cet ordre, notamment J.A. HEDVALL et J. HEUBERGER (oxydes de Ba, Sr, Ca + différents carbonates, sulfates et phosphates), B. MARTI et G. CLAVEL (sulfate d'ammonium + carbonates de Ca, Sr et Ba), Y.N. BARYSHNIKOV et Y.A. ALEXSANDROV (1958) (BaSO_4 + carbonates de Na, K, Li). Il faut donc, à notre avis, rechercher l'explication non pas dans chaque cas particulier, mais dans la nature même de la liaison des cations avec les ions O^{--} de l'anion.

Il faut également tenir compte du fait que le corps formé est polycristallin. J.F. LAURENT et J. BÉNARD (1957, 1958) ont montré que dans un solide polycristallin l'accroissement de la vitesse dû aux surfaces intercrystallines est proportionnel à la polarisabilité de l'anion correspondant, c'est-à-dire à son aptitude à se déformer. Or, on sait

que cette polarisabilité varie avec la taille du cation associé. WEYL, dans sa théorie de l'écran (1956), a signalé que la demande d'écran des cations (c'est-à-dire leur tendance à s'entourer d'un nombre maximum d'anions) dans des composés comme AsO_4^{--} ou CO_3^{--} dépend de la polarisabilité des ions O^{--} .

Cette polarisabilité diminue :

- quand la charge du cation augmente dans Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} ;
- quand la taille du cation diminue : dans l'ordre Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} ;
- quand la configuration électronique du cation passe du type gaz inerte (Mg^{++}) à celle qui comprend 18 électrons extérieurs (Zn^{++}) et finalement à celle avec une couronne électronique incomplète (Cu^{++}).

On comprend donc le rôle important joué par la taille et la charge des cations, lesquelles entraînent des différences de polarisabilité des ions O^{--} dans les sels considérés ; d'après ce qui précède, l'accroissement de la vitesse de diffusion dû aux surfaces intercrystallines augmente dans le sens Ca , Sr , Ba ; Li , Na , K , Rb , Cs .

Ainsi la vitesse de diffusion obtenue dans chaque cas peut être prévue approximativement en considérant :

- d'une part, l'énergie d'activation d'autodiffusion dans le produit formé dont on a une idée d'après la température de fusion de celui-ci ;
- d'autre part, pour des énergies d'activation à peu près équivalentes, les variations du facteur de fréquence, qui entraînent une accélération de la vitesse de diffusion, reliable aux différences de polarisabilité des ions O^{--} dans le produit formé.

Cette interprétation est, à notre avis, assez satisfaisante puisqu'elle permet d'expliquer :

- que les alcalins réagissent avant les alcalino-terreux ;
- que dans chaque série, le sel qui a le cation le plus gros réagisse le plus vite ;
- que les réactions réciproques donnent approximativement les mêmes courbes de vitesse.

L'anomalie relative au potassium est probablement due à des facteurs purement chimiques.

Nous n'avons malheureusement pas pu faire la vérification quantitative de ces règles, les données que nous possédons sur les arsénates et en particulier sur les sels doubles étant beaucoup trop restreintes.

Cette interprétation permet cependant de formuler une hypothèse intéressante sur la nature du mécanisme de diffusion. En effet, si les principes énoncés ci-dessus règlent la cinétique, ces réactions doivent se faire essentiellement par autodiffusion des anions dans le produit formé, l'autodiffusion des cations étant très peu influencée par les surfaces intercrystallines. Ceci laisse supposer que le produit de réaction se forme, tout au moins dans le cas où les deux sels ont le même cation, du côté du carbonate. Nous allons voir dans le chapitre suivant que cette conclusion est exacte, mais qu'elle doit être complétée et nuancée.

CHAPITRE 4

Recherche du mécanisme

Détermination des paramètres cinétiques de la réaction

Au cours de l'étude systématique des facteurs, puis de la généralisation de la réaction que nous avons développées précédemment, nous avons pu émettre sur le mécanisme réactionnel certaines hypothèses dont nous allons maintenant faire la synthèse. L'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse (voir 2541) a montré que la vitesse initiale mesurée représente probablement la vitesse de réaction, tandis qu'un processus de diffusion massique pure n'intervient guère, à 600° C, qu'à partir d'un degré d'avancement de 30 % environ. L'influence des traitements thermiques préalables (2353) laisse supposer que la surface du carbonate joue un rôle très complexe en début de réaction et qu'elle est probablement le siège d'un processus superficiel, ce qui est parfaitement en accord avec les conclusions ci-dessus, tandis que le rôle de la surface du pyroarséniate est limité à celui d'une surface de contact. L'étude de la généralisation de la réaction permet de retrouver, pour le pyroarséniate de baryum, la valeur de 30 % du degré d'avancement à partir de laquelle la diffusion est massique ; l'interprétation des phénomènes généraux a comme conséquence que cette diffusion (considérée comme le processus qui assure l'avancement de la réaction) est principalement une autodiffusion des anions dans le produit formé, ce qui implique que l'arséniate tribarytique se forme du côté du carbonate.

Ces hypothèses nécessitaient une justification : c'est le premier but de ce chapitre dans lequel la réaction est étudiée d'une manière un peu différente et beaucoup plus directe. La seconde partie traitera de la détermination des divers paramètres cinétiques.

41 - RECHERCHE DU MECANISME

Nous avons utilisé pour cette étude l'association de l'observation microscopique avec l'analyse à la microsonde électronique du Professeur CASTAING (voir 14).

411 - Préparation des éprouvettes

On ne pouvait pas envisager pour ce travail d'opérer sur des poudres, le trop grand nombre de grains et leurs dimensions réduites ôtant toute signification à une mesure de gradient de concentration. Deux possibilités s'offraient à nous : opérer sur un grain ou pastiller une certaine quantité des deux produits de façon à constituer artificiellement un « grain » de mélange. C'est cette seconde solution que nous avons choisie après avoir étudié l'influence de la compression sur la vitesse de réaction des produits préalablement pastillés. Cette étude nous a en effet montré que la vitesse de réaction, en fonction de la température, était sensiblement la même lorsque l'échantillon est à l'état pulvérulent ou lorsqu'on l'a au préalable comprimé jusqu'à 1.200 kg/cm^2 pendant des temps variant de quelques secondes à plusieurs heures.

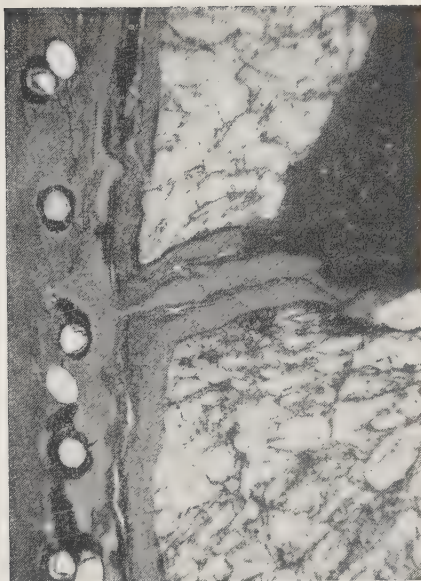
Il était donc parfaitement justifié d'opérer sur de telles pastilles le problème étant alors simplifié, puisqu'il se ramène à la diffusion orientée de deux produits à travers une surface de séparation plane, tandis que le mécanisme de réaction à l'état pulvérulent est conservé, tout au moins dans ses grandes lignes.

Nous avons donc pastillé du carbonate et du pyroarséniate de baryum ; les deux comprimés obtenus ont été accolés par compression et mis à réagir à 900°C dans une nacelle de platine pendant des temps variables.

La surface de contact étant très faible (la matrice à pastiller utilisée est d'un diamètre de 12 mm, ce qui correspond à une surface plane de $1,13 \text{ cm}^2$), la vitesse de réaction est elle-même très lente, l'allure est cependant en tous points semblable à celle des courbes obtenues pour des mélanges de poudres. Après réaction, les pastilles ont été enrobées dans de la résine polyester et polies au diamant sur différentes faces.



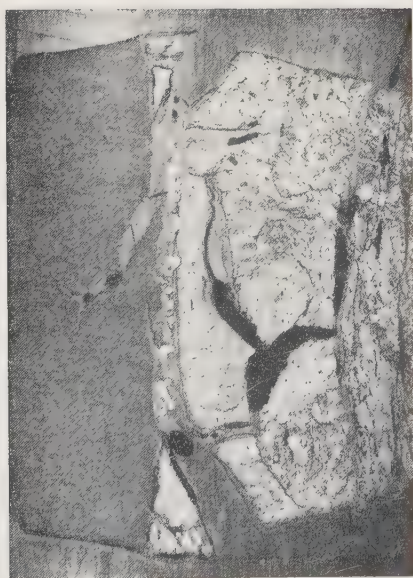
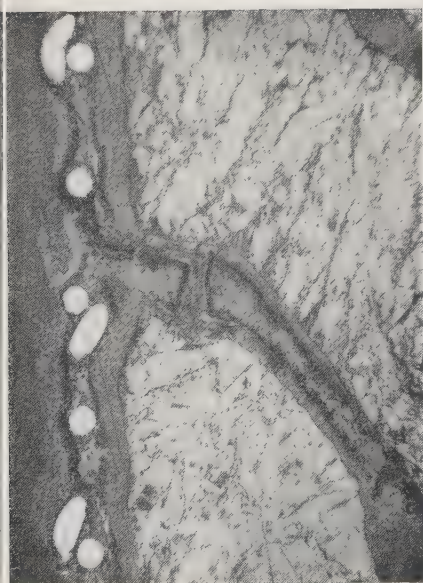
a



1c

1b

1d



412 - Etude lors de faibles degrés d'avancement (10 à 20 %)

La macrographie (*Planche 1a*, grandissement 12) représente une éprouvette obtenue après réaction à 900° C pendant vingt-quatre heures, le degré d'avancement atteint est de 13 %. Sur toutes les épreuves présentées, le pyroarséniate se trouve toujours à gauche par rapport au carbonate. On reconnaît d'ailleurs le carbonate à son plus beau poli et aux fractures qu'il présente (trainées sombres).

4121) PASSAGE A LA MICROSONDE

Nous avons effectué trois traversées (1, 2, 3) en suivant les concentrations en arsenic et en baryum. Certaines des courbes obtenues sont rassemblées sur la *figure 14*. On peut en tirer les observations suivantes :

- 1) Lorsque partant du pyroarséniate on traverse la surface de séparation des deux produits, la teneur en As semble diminuer brutalement (*fig. 14a*), alors que celle en Ba augmente (*fig. 14b*). Toutefois, on peut constater l'existence d'un léger palier (A-B) qui a une teneur inférieure en arsenic et supérieure en baryum à celles du pyroarséniate.
- 2) A certains endroits, on trouve des pics d'arsenic dans le carbonate de baryum (*fig. 14c* : a, b, c) et macrographie *a*, *Planche I* (a, b, c).
- 3) A la surface de séparation carbonate de baryum-résine parallèle à la surface de séparation des produits initiaux, on trouve dans tous les cas un pic d'arsenic (*fig. 14d*).

4122) INTERPRÉTATION A L'AIDE DE L'OBSERVATION MICROSCOPIQUE

1) *Interface initiale* :

La première observation est aisément interprétable : elle s'explique par la formation, à l'interface initiale, d'une mince couche d'orthoarséniate tribarytique. Les dosages quantitatifs effectués à la microsonde ont confirmé cette hypothèse : *Tableau V*.

L'observation microscopique montre que cette couche intermédiaire a une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 μ : cette frange réactionnelle est collée au pyroarséniate et séparée du carbonate par un film continu, d'une épaisseur d'environ 20 μ , de la matière plastique qui a servi à l'enrobage. Il faut admettre que ce décollement s'est produit après réaction, sinon la vitesse de réaction serait tombée à zéro par suite de la cessation du contact entre les produits réagissants ; or, la

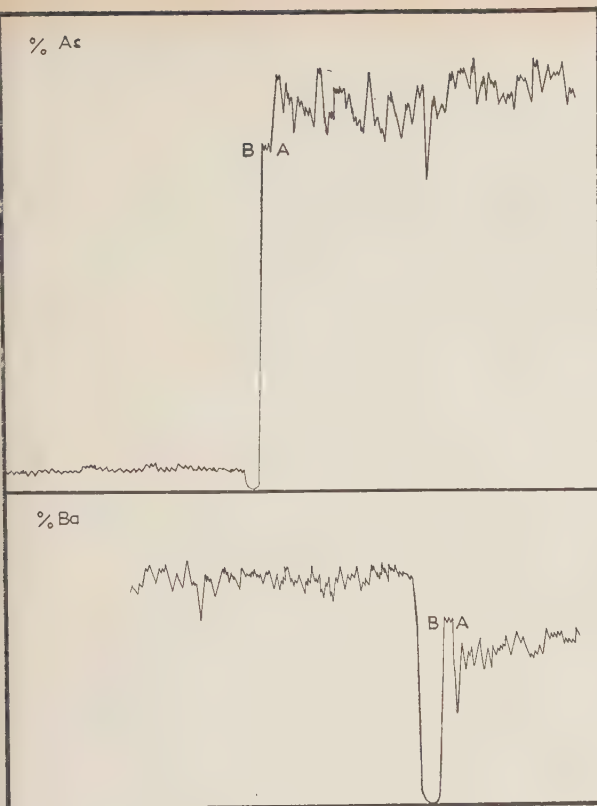
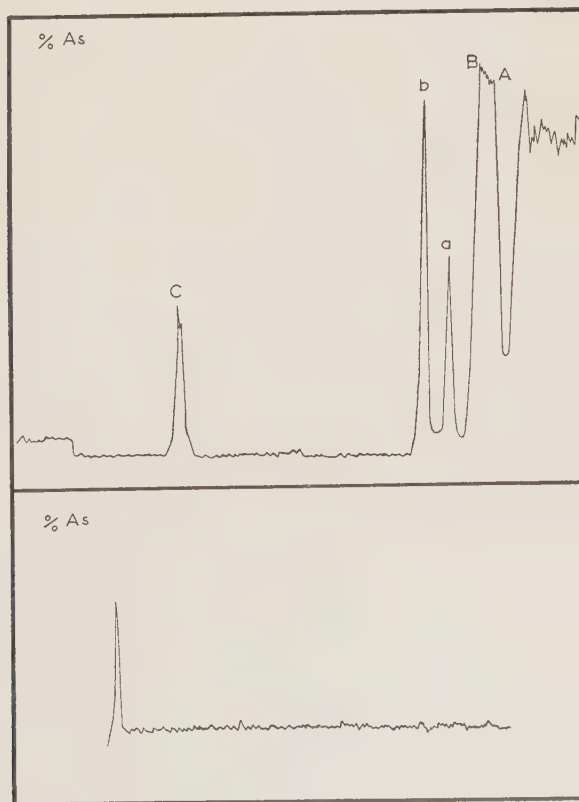


FIGURE 14
(a et b)

FIGURE 14
(c et d)



courbe thermogravimétrique obtenue ne révèle aucun phénomène de ce genre. Le décollement s'expliquerait donc par suite d'un retrait lors du refroidissement ; l'orthoarséniate tribarytique et le pyroarséniate ayant sans doute des coefficients de dilatation voisins, se sont séparés du carbonate à coefficient différent.

TABLEAU V

	% théorique As	% trouvé
Côté pyroarséniate	27,92	27,8 $\pm$ 0,5
Couche intermédiaire	21,71	21,2 $\pm$ 0,5
	(orthoarséniate tribarytique)	
Côté carbonate	—	—
	% théorique Ba	% trouvé
Côté pyroarséniate	51,20	50,5 $\pm$ 1
Couche intermédiaire	59,73	60,2 $\pm$ 0,75
Côté carbonate	69,59	70

La mise en évidence de cette zone réactionnelle particulièrement mince est cependant très insuffisante pour expliquer un degré d'avancement de la réaction de l'ordre de 13 % : il doit exister de l'orthoarséniate tribarytique ailleurs qu'à l'interface initiale et ceci nous amène à tirer parti de la seconde observation mentionnée plus haut.

2) Existence de ramifications :

En explorant au microscope la surface de séparation des deux produits, on observe par endroits que la couche intermédiaire se ramifie et pénètre profondément à l'intérieur du carbonate. Le schéma de la *figure 15* reproduit le cercle figurant sur la *Planche 1*, cliché *a*, dont malheureusement nous n'avons pas pu prendre de photographies à plus fort grandissement (des clichés de ramifications sont présentés plus loin pour d'autres essais). Nous nous sommes assurés que dans tous les cas elles étaient bien constituées par de l'orthoarséniate tribarytique : un dosage à l'aide de la microsonde effectué au point 2' (*fig. 15*) donne exactement la même composition que pour le point 2. Par contre, nous n'avons jamais constaté la présence de telles ramifications dans le pyroarséniate et nous avons pu montrer qu'elles se

produisent toujours dans le carbonate. Pour cela, nous avons intercalé entre les deux pastilles une fine toile de platine de façon à matérialiser l'interface initiale. Les clichés obtenus présentent de beaux exemples de ce que nous avons appelé précédemment des ramifications (*Planche 1*, clichés *b*, *c*, *d*).

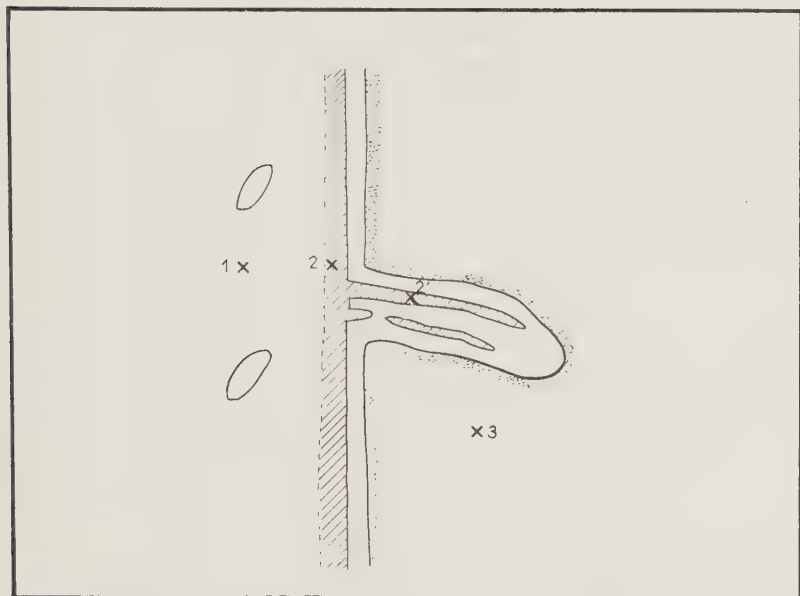


FIGURE 15

1 : Pyroarséniate de baryum

3 : Carbonate de baryum

2 et 2' : Orthoarséniate tribarytique

L'interprétation de la formation d'orthoarséniate tribarytique le long de la surface initiale est beaucoup plus délicate ; on ne peut en effet affirmer que celui-ci s'est formé d'un côté ou de l'autre de la surface initiale par suite des bouleversements qui se sont produits dans la toile de platine que l'on remarque sur les clichés. L'utilisation de celle-ci a d'autre part diminué la surface de contact entre les produits initiaux et a peut-être pu modifier légèrement le mécanisme (existence par endroits d'une phase jaune indéterminée qui se comporte comme un trou à la microsonde).

Quoi qu'il en soit, l'existence de ces ramifications est un fait intéressant puisqu'il indique le sens de la diffusion qui s'effectue dans le sens pyroarséniate-carbonate, ce qui ne veut pas dire que le baryum du carbonate ne diffuse pas vers le pyroarséniate, mais que pour l'avancement de la réaction, la diffusion de l'arsenic vers le carbonate est de beaucoup prépondérante pour la formation de tribarytique.

Compte tenu de ce sens de diffusion, le fait qu'on ne trouve aucun gradient de concentration d'arsenic dans le carbonate — même à des distances très faibles de l'ordre du micron de la couche de tribarytique formé — indique que la vitesse globale est limitée par la vitesse de diffusion : en effet, aucun atome d'arsenic (ou groupement plus complexe contenant de l'arsenic) ne peut se trouver dans le carbonate de baryum sans être transformé en tribarytique. Ce résultat n'est évidemment vérifié qu'après un certain temps, c'est-à-dire à partir du moment où un processus de diffusion devient nécessaire pour assurer un contact entre les produits réagissants. Ainsi, dans les courbes thermogravimétriques, le maximum de vitesse obtenu initialement, après la période de mise en température, peut être considéré comme la vitesse de réaction et la partie décroissante de la courbe doit être imputée à la vitesse de diffusion, ce qui confirme le fait que la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de diffusion et les hypothèses émises précédemment.

Le troisième résultat donné par la microsonde n'est pas le moins important.

3) *Processus superficiel :*

Nous avons vu précédemment que l'orthoarséniate tribarytique se forme le long de la surface du carbonate et dans les fissures qui prennent naissance dans celui-ci, l'aspect des photographies obtenues pour divers échantillons (*Planche 2, a et b*) fait immédiatement penser à une diffusion dans les couches superficielles du carbonate. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'on trouve à la microsonde de l'arsenic à l'interface carbonate - résine d'enrobage : une photographie de cette interface (*Planche 2, c*, grandissement 600) fait également apparaître une traînée plus sombre qui peut être due à la formation d'orthoarséniate tribarytique. Ainsi, on trouve de l'arsenic à la surface du carbonate à une distance de plusieurs centimètres, alors qu'il n'y en a plus dans la masse de ce même carbonate à une distance de l'ordre du micron. On peut donc affirmer qu'en début de réaction la diffusion sur les couches superficielles du carbonate est pratiquement

le seul processus grâce auquel les produits réagissants viennent au contact l'un de l'autre, qu'il y ait passage par un état pâteux ou non.

Nous avons donc successivement mis en évidence pour un faible degré d'avancement :

- le sens prépondérant de diffusion ;
- le fait que la vitesse globale est limitée par la vitesse de diffusion ;
- et enfin un processus superficiel qui assure le contact.

Il était peu probable que pour des avancements plus importants ce processus puisse encore être le seul à se produire ; c'est ce qui nous a amené à une étude comparable pour des degrés d'avancements plus grands de la réaction.

413 - Etude pour des avancements plus grands (50 à 60 %)

La macrographie (*Planche 2*, cliché *d*) représente une éprouvette obtenue après réaction à 920° C pendant une semaine environ, son aspect est très différent des précédentes, notamment par le fait qu'on distingue optiquement deux phases côté carbonate par rapport à la toile de platine.

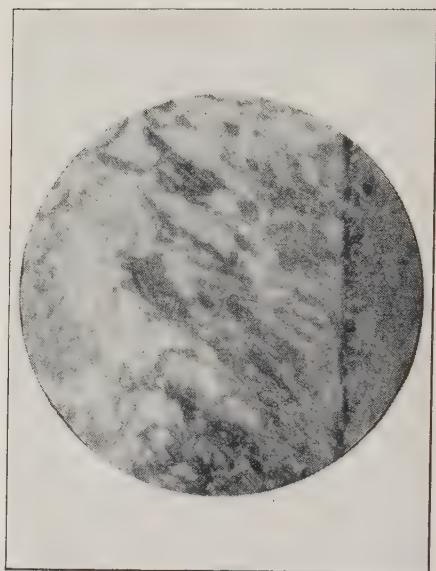
4131) ETUDE A LA MICROSONDE

En utilisant un faisceau électronique peu focalisé (40 μ environ), on constate qu'à l'intérieur même de la phase pyroarséniate (27 % As, 1.000 coups/s) on passe brusquement à une région constituée par de l'orthoarséniate tribarytique (21 % As, 800 coups/s) sans avoir franchi une limite optique nette (la courbe a été donnée comme exemple de variation de composition à l'intérieur d'une même phase, chapitre 1, *fig. 4b*). L'emploi d'un faisceau plus focalisé (2 μ) montre que la phase intermédiaire entre le pyroarséniate et le carbonate est constituée par un mélange orthoarséniate tribarytique - carbonate de baryum répartis dans des domaines bien déterminés et non séparables optiquement, les maxima correspondent aux domaines de tribarytique et les minima au BaCO_3 . La taille des différents domaines est très variable, on a pu notamment mettre en évidence un domaine plus étendu sur la courbe de la *figure 4a* (donnée en exemple au premier chapitre) à l'extrémité de la phase intermédiaire considérée.

On peut donc assez facilement établir la répartition très complexe des différentes phases de l'éprouvette étudiée.



2a



2c

2b



2d



4132) STRUCTURE DE L'ÉCHANTILLON

1) Côté carbonate :

On trouve d'abord une phase compacte de carbonate (absence d'arsenic, domaine 1, *fig. 16*), puis un mélange de deux phases : carbonate - tribarytique (domaine 2). Ces deux régions peuvent être

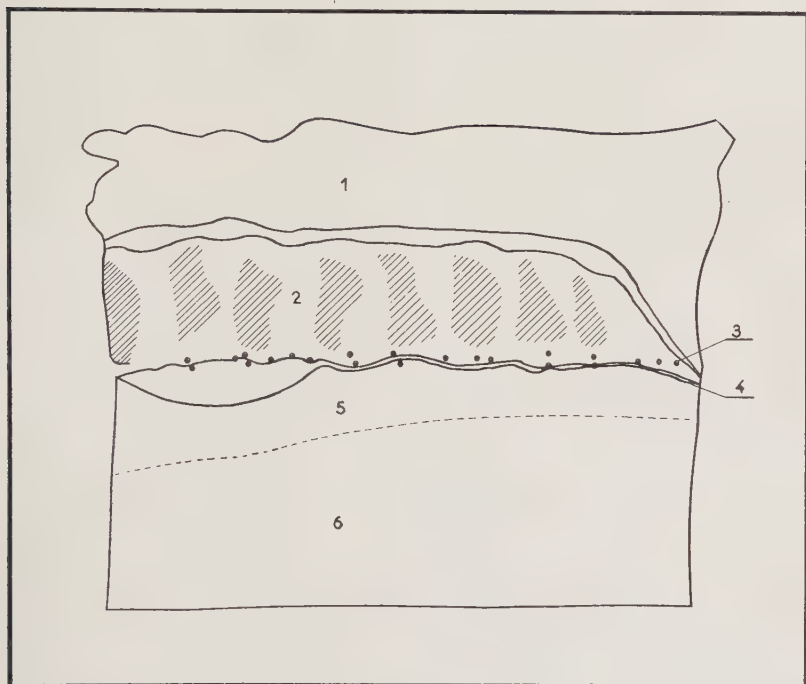


FIGURE 16

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1: Carbonate de baryum | 4: Ruban de tribarytique compact |
| 2: Mélange des deux phases :
BaCO ₃ — tribarytique | 5: Orthoarséniate tribarytique |
| 3: Section de la toile de platine | 6: Pyroarséniate de baryum |

séparées optiquement, mais à l'intérieur de la seconde, seule la microsonde permet la distinction (carbonate : bruit de fond, tribarytique 800 coups/s). On arrive alors à la toile de platine après avoir passé en certains endroits par la phase jaune indéterminée déjà signalée qui se comporte comme un trou à la microsonde. La toile de platine semble avoir été assez « bousculée » (3).

2) Côté pyroarséniate :

On constate optiquement la présence de deux phases : celle du pyroarséniate proprement dite et juxtaposée à la toile de platine, une seconde, plus compacte, limitée à un ruban très mince par endroits et élargi en d'autres ; cette phase est constituée par de l'orthoarséniate tribarytique, il est d'ailleurs malaisé de dire de quel côté de la toile de platine elle se trouve (4). Nous avons vu plus haut que la microsonde a montré que la phase supposée pyroarséniate est constituée de deux parties : tribarytique côté platine (5) et pyroarséniate plus loin (6). Ce fait étant connu, on peut parvenir à situer la limite optique qui les sépare.

4133) INTERPRÉTATION

L'aspect de l'échantillon obtenu montre bien qu'on a affaire à une diffusion massique ou intergranulaire vers le carbonate d'un groupement contenant de l'arsenic, bien qu'il reste certains vestiges de la diffusion superficielle initiale. Ainsi la preuve est faite que pour des degrés d'avancements plus grands (ici de l'ordre de 50 %), la diffusion superficielle initiale a fait place à une diffusion massique (ou intergranulaire) dans le même sens.

Mais il y a un autre fait intéressant, c'est que l'on trouve côté pyroarséniate, et dans la même phase que lui, de l'orthoarséniate tribarytique : la progression de l'interface réactionnelle se fait donc dans les deux sens :

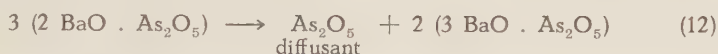
- vers le carbonate, par diffusion d'anions contenant de l'arsenic et réaction chimique de ces groupements sur le carbonate, pour former de l'orthoarséniate ;
- en sens contraire dans le pyroarséniate, par suite du départ d'arsenic évoqué ci-dessus et non compensé : il y aurait alors réorganisation des liaisons.

Ceci explique l'aspect des échantillons obtenus après réaction presque totale : la phase carbonate initiale est tourmentée par suite du bouleversement dû à la destruction de la structure et à son remplacement par une autre : celle de l'orthoarséniate tribarytique. La phase pyroarséniate initiale, au contraire, à l'air apparemment inchangée.

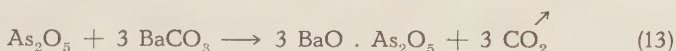
Ainsi les courbes thermogravimétriques, basées sur la cinétique du départ de CO_2 , n'enregistrent que le phénomène chimique qui se produit dans le carbonate, puisqu'il n'y a pas de dégagement gazeux lors de la réorganisation localisée dans le pyroarséniate ; ceci conduit

à réviser la relation stœchiométrique globale et à la remplacer par l'ensemble de deux équations qui représentent l'idée que l'on peut se faire du mécanisme réactionnel macroscopique.

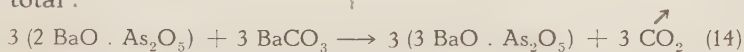
- 1) Réorganisation des liaisons consécutive à un départ par diffusion d'As non compensé :



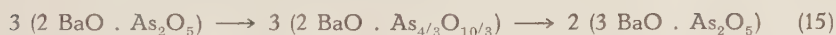
- 2) Réaction chimique du carbonate avec les groupements diffusants



soit au total :



Ainsi, la somme de ces deux processus donne bien une réaction globale équimoléculaire, mais la vitesse enregistrée serait le triple de celle du processus chimique proprement dit. Pour que cette vitesse soit exactement celle de conversion globale, il faudrait que la relation (12) et, plus particulièrement si l'on admet la formation d'un produit lacunaire, la transformation :



soit instantanée, ce qui n'est pas forcément réalisé.

Quoi qu'il en soit, le fait que nous n'ayons pas trouvé, lors de l'analyse à la microsonde, de produit dont la concentration en arsenic est intermédiaire, incite à penser que la réaction (15) est très rapide et que la vitesse enregistrée, qui est celle du processus chimique, est très proche de la vitesse globale de transformation du pyroarséniate en orthoarséniate tribarytique. Toutefois, pour être plus rigoureux, nous appellerons par la suite la vitesse du processus chimique : vitesse de réaction à un facteur près.

Le mécanisme proposé est évidemment très schématique et en réalité il doit être beaucoup plus complexe ; il ne tient notamment pas compte de la diffusion des cations qui, à notre avis, n'intervient pas dans la formation de l'orthoarséniate tribarytique. Il n'en serait plus de même si l'on considérait le mécanisme de formation des sels doubles que nous avons préparés dans le chapitre précédent.

414 - Conclusion

La méthode d'analyse à la microsonde, dont il est question dans ce paragraphe, nous a permis d'avoir une idée d'un mécanisme réactionnel qui est bien en accord et confirme toutes les hypothèses

émises auparavant ; celle-ci a cependant l'inconvénient d'exiger des conditions opératoires très différentes de celles employées précédemment. En particulier, il semble impossible dans ces conditions d'effectuer complètement la réaction, la couche de produit formé devenant trop épaisse pour qu'une diffusion puisse encore se produire d'une façon efficace aux températures d'expérience ; d'autre part, celles-ci ne peuvent être élevées sans risquer une dissociation des produits.

Nous avons tenté d'établir un pont avec les poudres en appliquant la même méthode aux mélanges classiques ; malheureusement, l'observation microscopique et l'analyse à la microsonde n'ont pu alors donner aucun résultat ; nous verrons cependant plus loin que ce pont peut être établi à l'aide des énergies d'activation.

Quoi qu'il en soit et puisque les conclusions s'accordent parfaitement avec celles trouvées précédemment sur les poudres, nous pensons que le mécanisme réactionnel n'a été que très peu modifié par ce changement de conditions. Les conclusions de ce paragraphe fournissent alors une excellente base de départ pour une étude plus approfondie de chaque processus, étude qui sera effectuée sur une base plus mathématique.

42 - DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES

421 - Vitesse de réaction

La seule vitesse accessible par expérience est la vitesse de réaction à un facteur près que nous avons définie dans le paragraphe précédent (voir 4133). D'après les conclusions de ce même paragraphe, la vitesse globale initiale est la grandeur cherchée. Nous allons voir que sa détermination rigoureuse présente de nombreuses difficultés théoriques et pratiques.

4211) TECHNIQUES OPÉRATOIRES ET DIFFICULTÉS

En vue de cette détermination, nous avons effectué des mesures par mise en température brutale : le four porté à la température voulue est, à l'instant zéro, élevé rapidement autour de la nacelle renfermant le mélange pulvérulent.

Dans de telles conditions, il est impossible de mesurer directement la vitesse initiale. En effet :

1) La température d'expérience, c'est-à-dire l'équilibre thermique four-nacelle, n'est pas atteint immédiatement : la colonne 2 du Ta -

bleau VI donne les températures enregistrées dans la nacelle en fonction du temps. La réaction ne pouvant être inhibée pendant cette période, il en résulte que la vitesse initiale mesurée est relative à une température plus faible. La correction nécessite la connaissance de l'énergie d'activation ou tout au moins de son ordre de grandeur : en effet, si E est l'énergie d'activation de ce processus, définie par la formule d'Arrhénius :

$$V = K \exp. (-E/RT)$$

nous avons aux températures T (température d'expérience) et T_1 (température atteinte au moment de la mesure) les relations :

$$\text{Log } \frac{V_{\text{réel}}}{K} = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T} \right)$$

$$\text{Log } \frac{V_{\text{mesuré}}}{K} = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T_1} \right)$$

T étant plus grand que T_1 et les variations avec la température du facteur de fréquence K pouvant être considérées comme négligeables dans l'intervalle de T à T_1 , il vient :

$$\text{Log } V_{\text{réel}} - \text{Log } V_{\text{mesuré}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

soit puisque pour une mesure T et T_1 sont des constantes :

$$\text{Log } \frac{V_{\text{réel}}}{V_{\text{mesuré}}} = k \cdot E \quad (16)$$

où en prenant le logarithme décimal :

$$k = \frac{1}{4,57} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

Le *Tableau VI* donne les différentes valeurs obtenues pour k et les rapports $V_{\text{réel}}/V_{\text{mesuré}}$ pour $T = 873^\circ \text{K}$ et une valeur de E de 45.000 calories/mole. La détermination exacte de cette énergie d'activation nécessite la connaissance de la vitesse initiale, ce qui astreint à utiliser pour calculer ces deux grandeurs une méthode par approximations successives très longue et peu précise dans ce cas.

D'autre part, si l'on commence les mesures à l'instant où la température d'expérience est atteinte, la quantité alors mesurée n'est pas la vitesse initiale puisqu'il s'est déjà produit une perte de masse

notable (quelques milligrammes). La valeur trouvée s'en écarte même beaucoup, car la courbe de la vitesse en fonction du degré d'avancement est très décroissante pour D petit.

TABLEAU VI

<i>Temps écoulé depuis t_0 (minutes)</i>	<i>Température dans la nacelle (° C)</i>	<i>K . 10⁶</i>	<i>V_{réel}/V_{mesuré}</i>
0	58		
1	157		
2	280		
3	400		
4	499	32,8	35
5	556	13,3	4,25
6	578	6,6	2,03
7	590	2,8	1,36
8	595	0,66	1,17
9	598	0,66	1,07
10	600	0	1

2) La perte d'eau chimisorbée par le pyroarséniate s'ajoute à celle due au départ de gaz carbonique; la perte totale est connue, mais non la cinétique de départ de cette humidité pour une mise en température brutale. Par contre, la légère remontée de pression due au départ important de CO₂ à l'instant initial peut être considérée comme ayant une influence négligeable sur la vitesse, tant qu'on opère à température relativement basse, ce qui est obligatoirement le cas pour la détermination de V₀.

4212) CALCUL

Dans ces conditions, la vitesse initiale ne peut être connue que par le calcul, mais il importe également de déterminer la durée du processus chimique, ce qui pose le problème des limites.

42121) Limites des processus :

Le passage du processus de réaction chimique à celui de diffusion doit s'accompagner de modifications sensibles dans l'expression de la vitesse globale; c'est pour cette raison que nous avons tracé les courbes :

$$\frac{V_n}{V_{n+1}} = f(n) \qquad \frac{V_n - V_{n+1}}{V_{n+1} - V_{n+2}} = f(n)$$

reliées au temps par $t_{min.} = 5 n$ et enfin $\log V = f(D)$.

Les deux premières, d'abord très décroissantes, présentent un coude très marqué pour $n = 2$ (c'est-à-dire pour $t = 10$ minutes) et tendent ensuite très lentement vers 1. Pour la troisième, il semble exister, dans la première heure de réaction, une relation linéaire entre $\log V$ et D , relation qui n'est plus vérifiée pour $D \leq 5 \%$, ce qui correspond également dans ce cas à $t = 10$ minutes.

La concordance entre les trois conclusions est parfaite et l'on peut admettre que la limite des processus réaction chimique - diffusion se situe à 600°C pour $t = 10$ minutes, ce qui correspond à $D \approx 5 \%$, c'est-à-dire à une perte de poids d'environ 3 mg. Au delà de $D = 5 \%$, la vitesse globale est limitée par la vitesse de diffusion.

Dans ces conditions, il est très difficile d'établir une équation de vitesse rigoureuse pour un phénomène aussi « fugitif » qui ne dure qu'environ 10 minutes (dont la moitié au moins à une température plus basse que la température d'expérience) et qui ne met en jeu qu'une perte de poids de 3 à 4 mg (1 mg d'eau, ce qui est très peu, représente alors 25 % de cette perte). Même en opérant dans les conditions correspondant à la sensibilité maximum de la méthode (accélération du déroulement du papier de l'enregistreur, amplification maximum du courant d'équilibrage), on ne peut guère obtenir qu'une ou deux valeurs exactes de la vitesse pendant cette période, ce qui ne permet pas d'établir l'équation réelle.

42122) Méthodes utilisées pour le calcul de V_0 :

Nous avons donc employé différentes méthodes et comparé les résultats obtenus.

- Le calcul de V_0 par détermination graphique de la pente maximum de la courbe de perte de poids conduit à une valeur trop faible, la température d'expérience n'étant pas atteinte (exemple $V_0 = 36 \text{ mg/H}$).
- L'extrapolation graphique ou par le calcul est, à notre avis, la méthode qui s'applique le mieux dans ce cas particulier.

Nous avons choisi, pour la méthode d'extrapolation graphique, les courbes :

$$\frac{V_n}{V_{n+1}} = f(n) \quad \text{et} \quad \frac{V_n - V_{n+1}}{V_{n+1} - V_{n+2}} = f(n)$$

déjà citées plus haut : les valeurs de V_0 obtenues sont respectivement de 50 et 54 mg/H. La méthode d'extrapolation par le calcul nécessite la connaissance approximative de l'équation de vitesse : la courbe $\log V = f(D)$ montre que s'il y a une relation linéaire

entre $\log V$ et D pour $7 < D < 15 \%$, une autre à pente différente semble exister pour des degrés d'avancement plus petits.

Cette relation n'est peut-être vérifiée qu'approximativement, puisque comme nous l'avons fait remarquer plus haut, on ne possède guère pour la vérification que trois points, mais elle a l'avantage de donner une équation plausible pour la vitesse de réaction et de conduire à une valeur de V_0 tout à fait en accord avec les précédentes ($V_0 = 55 \text{ mg/H}$).

Nous avons alors :

$$\text{Log } V = -K \cdot D + \text{Log } V_0$$

ce qui donne :

$$\text{Log } \frac{V}{V_0} = -K \cdot D$$

et :

$$V = V_0 \cdot \exp. (-K \cdot D)$$

pour :

$$0 < D < 5 \% \quad (17)$$

La vitesse de réaction décroîtrait donc exponentiellement avec le degré d'avancement, ce qui est tout à fait en accord avec l'allure des courbes $V = f(D)$ obtenues ; la valeur de K est alors de 0,19. La même méthode peut être appliquée dans chaque cas pour la détermination de V_0 .

Les calculs précédents conduisent donc à :

$$50 < V_0 < 55 \text{ mg/H}$$

ce qui montre que l'on ne peut espérer connaître la vitesse initiale avec une précision supérieure à 10 %.

Pour connaître complètement la vitesse de réaction, il faut encore déterminer V_0 en fonction de la température, ce qui nous conduit à nous préoccuper des énergies d'activation.

422 - Energie d'activation de réaction

Nous avons déterminé cette énergie par la méthode classique en calculant la pente de la droite $\log V_0 = f(-1/T)$. Nous avons considéré uniquement la vitesse de réaction à un facteur près, la seule mesurable, un calcul simple montre d'ailleurs que l'on aurait obtenu la même valeur en examinant la vitesse du processus chimique proprement dit. On a alors :

$$V = 3 V' \quad \text{et} \quad \frac{E}{4,57} = \frac{\log V_2 - \log V_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{\log 3 V'_2 - \log 3 V'_1}{1/T_1 - 1/T_2}$$

puisque :

$$\log V_2 - \log V_1 = \log 3 V'_2 - \log 3 V'_1$$

La précision dépend de la méthode utilisée pour calculer V_0 . Toutes conduisent à des valeurs comprises entre 40 et 47 Kcal, le calcul de V_0 par extrapolation linéaire à $D = 0$ de la droite $\log V = f(D)$ qui est à notre avis la méthode la plus précise donne :

$$E_r = 45 \pm 2 \text{ Kc/mole}$$

valeur qui se trouve dans la partie supérieure du domaine précédent. Ce fait est logique si l'on pense que pour les essais à température plus élevée, la température d'expérience étant atteinte un peu plus tard, la vitesse mesurée par les autres méthodes a tendance à être relativement plus petite.

Il est à noter que l'énergie d'activation ne dépend pas de la surface réelle des produits de réaction, car tous les échantillons fournissent la même valeur. Cette détermination permet également de jeter un pont entre les essais opérés sur produits pulvérulents et ceux effectués sur pastilles accolées : en effet, malgré les difficultés expérimentales qui créent une certaine imprécision, le calcul de l'énergie d'activation de réaction entre 900 et 1.000° C pour des échantillons pastillés de la manière indiquée au paragraphe 411, conduit à une valeur voisine de 44 Kcal/mole, c'est-à-dire très proche de celle trouvée pour les essais sur produits pulvérulents.

L'accord entre les résultats obtenus thermogravimétriquement et ceux de la réaction en couche mince (voir 12) est également très bon : bien que les courbes de vitesse soient un peu plus écrasées dans le second cas, phénomène dû à une certaine inertie de l'appareil, l'énergie d'activation E_r est conservée, ce qui justifie parfaitement l'emploi de la thermogravimétrie pour cette étude, la diffusion vers l'extérieur du produit de réaction gazeux n'étant pas un processus qui limite la vitesse.

Ainsi, pour des essais aussi différents, on trouve toujours la même énergie d'activation de réaction, ce qui confirme encore une fois qu'on a bien affaire à un processus chimique pur.

423 - Processus de diffusion

Si nous avons réussi à définir relativement facilement la limite entre les processus de réaction chimique et de diffusion, il est plus difficile de situer celle intervenant entre les processus de diffusion superficielle et massique ou intergranulaire : la détermination des énergies d'activation ne permet pas de conclure et il faut avoir recours à l'équation du degré d'avancement en fonction du temps.

4231) ENERGIE D'ACTIVATION

Nous avons déterminé, toujours par la méthode classique, l'énergie d'activation de diffusion en fonction du degré d'avancement : un changement de processus devrait se traduire par une différence notable dans les valeurs obtenues ; on sait en effet que l'énergie d'activation d'un processus superficiel est beaucoup plus faible que celle du même, massique.

Le *Tableau VII* présente les valeurs obtenues, la colonne 1 est relative à un mélange dont le carbonate présente une grande surface ($S = 1,65 \text{ m}^2/\text{g}$) par opposition à la colonne 2 où le carbonate a une très petite surface réelle ($S = 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$).

TABLEAU VII

<i>D</i> %	1	2
0	$45 \pm 2 \text{ Kc}$	$45 \pm 2 \text{ Kc}$
10	51229 cal	52869 cal
20	51503	51869
30	51869	50315
40	50818	50538
50	52646	51092
60	53474	52267
70	53885	54114
80	60918	—

Toutes les droites obtenues sont pratiquement parallèles, à l'exception de celle relative à $D = 0$ (*fig. 17*). On peut en conclure que :

$$E_a = 52 \pm 2 \text{ K cal/mole}$$

Les conclusions à tirer de ce résultat sont les suivantes :

L'énergie d'activation de diffusion est légèrement plus élevée que celle de réaction, ce qui est logique puisque l'on sait que le processus qui se produit le premier est celui qui a l'énergie d'activation la plus faible, s'il est toutefois possible. Ce n'est que lorsque le processus de réaction chimique ne peut plus s'effectuer par suite de la cessation de contact, que le processus de diffusion à énergie d'activation plus élevée se produit ; à partir de ce moment, la vitesse globale est limitée par la vitesse de diffusion.

Ce fait représente un moyen de vérification de la limite entre les deux processus, en traçant la courbe $\log V = f(-1/T)$ pour $D = 1, 2 \dots 5 \%$. La droite obtenue pour $D = 5 \%$ correspond déjà à une valeur de E de 52 Kc/mole , tandis que celle obtenue pour

4 % est plus voisine de 47 Kc. Le calcul de l'épaisseur de la couche d'orthoarséniate alors formé conduit à une valeur de l'ordre de 10 Å (pour une surface présente de 1 m²), ce qui représente environ deux molécules ; ceci laisse supposer que toute la surface n'intervient pas dans le processus de réaction chimique.

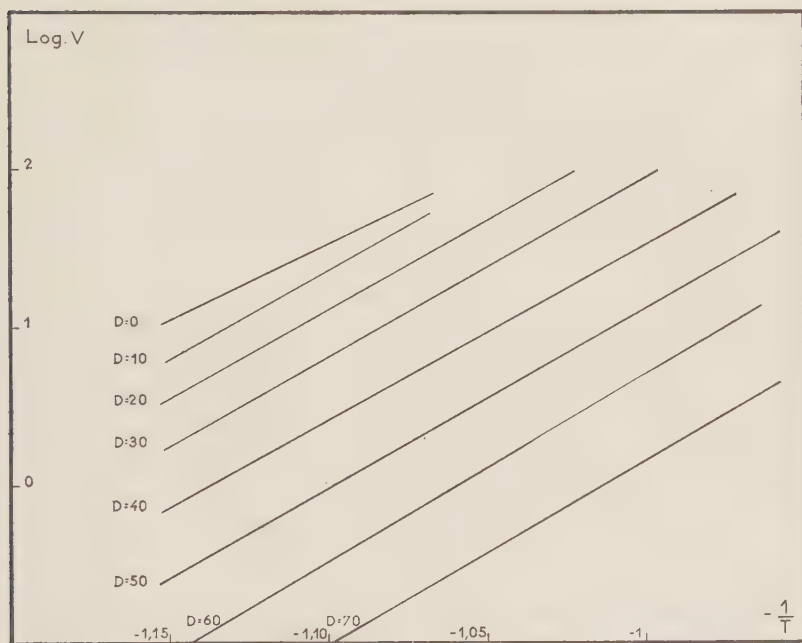


FIGURE 17

D'autre part, l'énergie d'activation de diffusion est la même entre 5 et 80 %, ce qui serait en faveur d'une diffusion intergranulaire plutôt que massique, la succession des processus superficiel et massique devant se traduire par un changement de valeur de E. On ne peut par conséquent avoir de cette façon aucune indication sur la limite de propagation superficielle — massique.

Enfin, le tableau précédent montre que l'énergie d'activation de diffusion ne dépend pas de la surface réelle des produits en réaction, puisque l'on trouve la même valeur pour deux carbonates dont le rapport des surfaces est de 16,5.

4232) EQUATION DU DEGRÉ D'AVANCEMENT EN FONCTION DU TEMPS

Le degré d'avancement obtenu varie suivant le mode de propagation de l'interface réactionnelle : son équation en fonction du temps peut donc théoriquement donner certains renseignements sur chacun des processus et sur leurs limites respectives.

42321) *Etablissement de l'équation pour des produits à petite surface réelle :*

Exceptionnellement pour cette étude — et dans le but de simplifier les calculs — nous avons exprimé le degré d'avancement par rapport à une fraction et non plus à un pourcentage comme antérieurement. Nous avons alors :

$$d = \frac{M_1 - M}{M_1 - M_2} \quad (18)$$

par opposition à la formule (6), chapitre 1.

Il existe alors deux relations linéaires entre $\log [1 - \log (1 - d)]$ et $\log t$ pour d respectivement compris entre 0,05 et 0,2 et $d > 0,3$. En effet, si l'on trace la droite relative à $d = 0,1$ et 0,2, l'écart entre la valeur obtenue sur cette droite et la valeur réelle (pour $d > 0,3$) est linéaire en $\log t$, ce qui prouve bien qu'il s'agit de deux droites qui se coupent (*fig. 18*). On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \log [1 - \log (1 - d)] &= K_1 \log t + \log A_1 \quad 0,05 < d < 0,2 \\ \text{et} \quad \log [1 - \log (1 - d)] &= K_2 \log t + \log A_2 \quad d \geq 0,3 \end{aligned}$$

ce qui donne l'équation générale de d en fonction du temps :

$$d = 1 - \exp. (-At^K) \quad (19)$$

avec :

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} K &= K_1 \\ A &= 2,30 \cdot A_1 \end{aligned} \right\} 0,05 \leq d \leq 0,2 \\ \left. \begin{aligned} K &= K_2 \\ A &= 2,30 \cdot A_2 \end{aligned} \right\} \text{pour } d \geq 0,3 \end{aligned}$$

K étant la pente de la droite $\log [1 - \log (1 - d)] = f(\log t)$ et $\log A_1$ (ou $\log A_2$) la valeur de l'expression $\log [1 - \log (1 - d)]$ pour $\log t = 0$, encore définie par l'équation

$$\log A_1 = \log [1 - \log (1 - d)] - K_1 \log t$$

Certains auteurs ont déjà rencontré des courbes de cette allure (M. AVRAMI, 1941) et EROFEEV (1960) les a interprétées en attribuant le changement de pente à un changement de processus, la première partie étant relative à un processus superficiel, la seconde, massique.

Cela cadre très bien avec nos conclusions en particulier pour ce qui est de la limite des deux processus, nous allons tenter de justifier cette interprétation par une étude de l'influence de la température puis de la surface.

42322) *Influence de la température :*

La figure 18 donne les droites obtenues pour des températures comprises entre 700 et 760° C, la détermination en dessous de 700° C

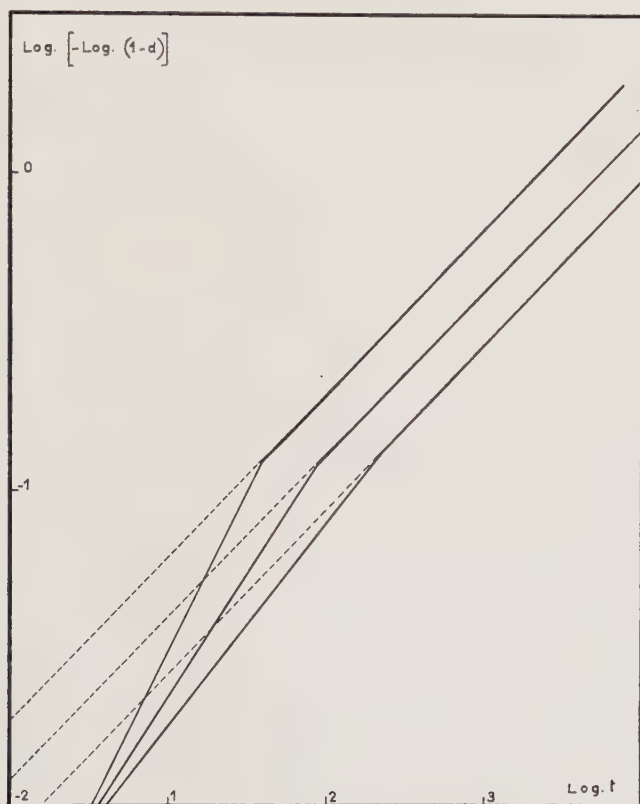


FIGURE 18

devenant délicate par suite des vitesses trop faibles obtenues avec cet échantillon. Le *Tableau VIII* rassemble les valeurs de K_1 , K_2 , A_1 et A_2 correspondantes.

La relation (19) semble vérifiée à toutes températures, mais si la pente du processus massif semble très peu influencée par la température, il n'en est pas de même de celle du processus superficiel. D'autre part, dans le cas d'une même surface lorsqu'elle est petite, la limite entre les deux processus semble ne dépendre que faiblement de la température (ici $0,2 < d_1 < 0,3$).

TABLEAU VIII

$T^{\circ} C$	K_1	K_2	A_1	A_2
700	0,65	0,49	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
730	0,77	0,505	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
760	1	0,52	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$

42323) Influence de la surface :

On retrouve l'influence différenciée des surfaces du pyroarséniate et du carbonate en traçant les courbes relatives à des produits de surfaces différentes.

L'augmentation de la surface du pyroarséniate a une influence sur A , mais très peu sur K_1 et K_2 .

L'augmentation de surface du carbonate joue un rôle beaucoup plus complexe notamment en ce qui concerne les limites de processus.

— Aux températures relativement faibles (600 à 660° C) on retrouve pour des surfaces élevées la même évolution de K_1 et K_2 avec la température, les valeurs trouvées sont cependant plus élevées et la limite entre les deux processus se déplace vers les degrés d'avancement croissants :

$$660^{\circ} C : 0,3 < d_1 < 0,4$$

— Aux températures plus élevées (700 à 760° C) le point de concours des deux droites se déplace très vite dans l'échelle des degrés d'avancement. En particulier pour $\theta = 760^{\circ} C$ la limite se situe pratiquement à $d_1 = 0,6$, ce qui montre qu'à température élevée et pour des grandes surfaces plus de la moitié de la réaction se fait par un phénomène superficiel.

L'influence de la surface peut être explicitée en considérant une certaine température dite caractéristique que nous allons définir plus loin après avoir donné l'expression de la vitesse en fonction du temps.

Rappelons les valeurs de d et V :

$$d = \frac{M_1 - M}{M_1 - M_2} \quad \text{et} \quad V = - \frac{dM}{dt}$$

$$\frac{dd}{dt} = - \frac{dM}{dt} \left(\frac{1}{M_1 - M_2} \right)$$

c'est-à-dire

$$\frac{dd}{dt} = C \cdot V$$

avec

$$C = \frac{1}{M_1 - M_2}$$

or, nous avons vu que

$$d = 1 - \exp. (- At^k)$$

d'où

$$\frac{dd}{dt} = Kt^{k-1} \exp. (- At^k)$$

ce qui donne

$$V = \frac{1}{C} \cdot \frac{dd}{dt}$$

et

$$V = (M_1 - M_2) Kt^{k-1} \exp. (- At^k) \quad (20)$$

avec K successivement égal à K_1 et K_2 et A à A_1 et A_2 .

Un cas particulièrement intéressant est celui où $K_1 = 1$, la formule précédente se réduit alors à

$$V = (M_1 - M_2) \exp. (- At) \quad (21)$$

c'est-à-dire que la vitesse décroît exponentiellement avec le temps. Ce phénomène se produit à des températures qui dépendent de la surface : 760°C pour $\text{Ba CO}_3 \text{ A'}$ ($S = 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$), 637°C pour $\text{Ba CO}_3 \text{ B'}$ ($S = 1,65 \text{ m}^2/\text{g}$) etc.

Cette température peut être considérée comme caractéristique des surfaces du mélange de produit utilisé. Autour de cette température caractéristique on peut considérer que K_1 varie exponentiellement avec la température suivant la formule :

$$K_1 (\theta) = K_1 (\theta_c) \exp. (\pm 7 \cdot 10^{-3} \theta) \quad (22)$$

En réalité, la variation de K_1 avec θ est un peu plus complexe, mais cette formule donne une très bonne approximation dans un intervalle de plus de 50°C de part et d'autre de la température caractéristique.

Tout ceci n'est évidemment valable que pour le processus superficiel puisque K_2 n'atteint pas la valeur 1.

42324) *Interprétation*

Ainsi le traitement mathématique de données expérimentales permet de retrouver et de vérifier toutes les hypothèses émises antérieurement et même d'en préciser quelques unes. Cette méthode nécessite cependant qu'on prenne certaines précautions dans l'interprétation physicochimique des résultats obtenus, notamment pour ce qui est des limites de processus : il est évident, que si le traitement mathématique donne deux droites qui se coupent, la limite physique entre les processus superficiel et massif ne saurait être aussi brutale, et qu'il faut envisager l'existence d'une période de transition pendant laquelle les deux phénomènes se produisent simultanément. L'écart, au voisinage du point de concours, entre les valeurs expérimentales et les droites obtenues par le calcul, donne une indication sur la durée de cette période transitoire qui se révèle être d'autant plus grande que la température est plus élevée et la surface des produits en réaction plus importante : A 760°C et pour un carbonate dont la surface est de $1,65\text{ m}^2/\text{g}$ cette transition peut s'échelonner sur une trentaine de pourcents dans l'échelle des degrés d'avancement alors qu'elle ne dure que quelques pourcents à 700°C pour un carbonate à très petite surface ($0,1\text{ m}^2/\text{g}$).

Le processus que nous avons appelé massif pourrait bien être en réalité intergranulaire en majeure partie, ce qui expliquerait notamment qu'on ait trouvé la même valeur de l'énergie d'activation de diffusion, pour des degrés d'avancements compris entre 5 et 80 %, et également l'existence de domaines distincts de carbonate et d'orthoarséniate tribarytique (pas d'avancement régulier d'interface comme dans un processus massif). Toutes nos conclusions ne peuvent faire pencher l'interprétation de l'un ou de l'autre côté. Il est cependant à noter qu'à la limite, si l'on fait tendre vers zéro le rayon des grains, les deux processus doivent alors se confondre. On se trouve ici assez près de cette limite, les grains utilisés étant très petits, ce qui explique le manque d'argument décisif en faveur de l'un ou l'autre de ces deux processus.

424 - **Phénomènes supplémentaires se produisant à la pression atmosphérique**

Nous venons d'établir le mécanisme de la réaction effectuée sous vide ; lorsqu'on opère à la pression atmosphérique, il se produit une accélération de vitesse due à l'influence des gaz adsorbés sur le processus de réaction chimique et le processus superficiel.

On sait en effet, que l'approche d'une molécule de gaz de la surface d'un solide provoque dans le réseau cristallin superficiel de celui-ci, des perturbations engendrées par les forces d'adsorption du type Van der Waals, il en résulte des modifications de polarisabilité des ions qui jouent dans le sens d'une diminution de l'énergie de liaison entre les atomes du réseau cristallin superficiel. La barrière d'énergie à franchir étant moins élevée, ce phénomène va se traduire par une augmentation de la vitesse de réaction. Cette augmentation est décelable par la différence qui existe entre deux essais effectués, l'un sous une pression de 10^{-2} mm de mercure et l'autre à la pression atmosphérique. L'examen de cette différence montre que le rapport D_{pa}/D_v diminue d'abord avec le degré d'avancement pour tendre ensuite pour $D > 30 \%$ vers une asymptote qui dépend de la surface. On a alors la relation

$$\frac{D_{pa}}{D_v} = 1 + K \cdot S \quad K \cdot \# 10^{-1} \quad (23)$$

Ainsi le rapport diffère de un par un terme qui est proportionnel à la surface, ce qui montre bien qu'il s'agit d'une influence de gaz sur la surface.

CONCLUSIONS

Dans le cadre de l'étude des arsénates, des recherches effectuées récemment au Laboratoire avaient montré que certains de ces sels étaient susceptibles de réagir dans l'état solide avec les carbonates correspondant pour donner des sels plus basiques.

Il nous a paru intéressant de chercher à connaître le mécanisme de l'une de ces réactions qui peut être représentée globalement par l'équation :



Parmi les méthodes d'étude employées, nous avons fait plus spécialement appel à la thermogravimétrie ; cependant certaines critiques pouvant être faites à celle-ci, nous avons été conduit pour vérifier les résultats obtenus à utiliser une autre méthode : la réaction effectuée en couche mince, dans laquelle le degré d'avancement est déterminé par dosage du gaz carbonique dans un mélange anhydride carbonique-gaz porteur. La méthode d'analyse thermique différentielle a également été appliquée pour préciser notamment certaines températures de transformation et de fusion des produits considérés.

Les essais préliminaires ont montré qu'en dehors des facteurs normaux, la vitesse globale dépend de nombreux autres qui ont alors été classés en trois catégories :

— La première comporte ceux provenant de chaque produit pris séparément, ce sont par exemple le mode de préparation des réactifs, leur granulométrie... L'étude, par la méthode des températures croissantes, de l'influence de la pureté des produits initiaux nous a permis de mettre en évidence l'action catalytique exercée par des traces d'humidité, considérée comme impureté du pyroarséniate. Non moins importante est celle exercée par les sels alcalins : une étude dans le cas des carbonates montre, par exemple, qu'une addition de 1 % de carbonate de rubidium dans le carbonate de baryum multiplie par 10 le degré d'avancement obtenu à 600° C. L'influence des traitements thermiques préalables est encore plus marquante : des mesures B.E.T.

nous ont en effet permis de remarquer que la surface réelle peut varier dans d'assez grandes proportions (0,1 à 1,6 m²/g) suivant la température de dessiccation du produit, ce qui se traduit par des différences considérables dans les vitesses enregistrées.

— La deuxième catégorie de facteurs est celle provenant du mélange des deux produits initiaux : la nature du mélangeur joue un rôle non négligeable et une fois le mélange obtenu, celui-ci est susceptible de se modifier lentement dans le temps par ségrégation ou vieillissement, lesquels constituent des phénomènes très gênants.

— L'étude de l'atmosphère gazeuse, classée dans la troisième catégorie révèle qu'en présence des divers gaz, on obtient une vitesse propre pour chacun de ceux-ci. L'allure particulière des courbes enregistrées avec CO₂, qui est un produit de la réaction, permet de formuler certaines hypothèses sur le mécanisme de cette réaction.

Nous avons pu montrer par la suite, que cette réaction est très générale puisqu'elle s'opère avec à peu près tous les pyroarséniates et les carbonates connus sous réserve de leur stabilité dans le domaine thermique considéré.

Une étude systématique de l'influence de la taille et de la charge des cations des deux sels indique que la vitesse croît avec la taille et diminue avec la charge de ceux-ci. Une interprétation basée sur les différences de polarisabilité des anions est proposée pour expliquer le premier phénomène, tandis que le second traduit vraisemblablement des différences dans les énergies d'activation de diffusion.

L'analyse aux rayons X des produits formés révèle que dans le cas où l'un des cations est alcalin et l'autre alcalino-terreux, on obtient un arséniate mixte, ce qui constitue une nouvelle méthode de synthèse de ces sels.

L'utilisation d'une méthode très fructueuse, bien que nouvelle dans ce domaine, l'association de l'observation microscopique avec l'analyse à la microsonde électronique du Professeur CASTAING nous a permis de déterminer le mécanisme macroscopique de cette réaction. Nous avons pu mettre en évidence pour de faibles degrés d'avancement un processus superficiel qui assure le contact entre les réactifs et qui se transforme pour des degrés d'avancement plus importants en un processus massique, la vitesse globale étant dans les deux cas limitée par la vitesse de diffusion. L'analyse à la microsonde électronique permet également d'affirmer que la progression de l'interface réactionnelle s'effectue dans les deux sens, ce qui donne une idée du mécanisme moléculaire.

La détermination des paramètres cinétiques est délicate, la vitesse initiale, qui est celle de réaction, n'étant pratiquement pas accessible

par l'expérience, mais seulement par le calcul. L'énergie d'activation de réaction a cependant pu être évaluée : elle serait égale à 45 ± 2 Kcal/mole. La valeur de l'énergie d'activation de diffusion obtenue (52 ± 2 Kcal/mole) ne permet pas de préciser la limite entre les processus superficiel et massique et il faut avoir recours à l'équation du degré d'avancement en fonction du temps :

$$d = 1 - \exp. (- At^k)$$

où K a une valeur différente suivant que le processus est superficiel ou massique ; celle-ci permet également de définir la notion de température caractéristique pour laquelle $K = 1$, température qui est directement reliée à la surface réelle du couple de produits utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

- AVRAMI (M.). — *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 177.
- BARRILLON (E.). — Contribution à l'étude de la réactivité des carbones prégraphiques. (*Thèse de Doct. ès Sci. Phys.*, Paris, 1963.)
- BARYSHNIKOV (Y.N.) et ALEKSANDROV (Y.A.). — *Trudy Khim i Khim Tekhnol.*, 1958, I, n° 1, 67-71.
- BASTICK (M.) et GUÉRIN (H.). — *Colloque des Hautes Températures*, Paris, 1958.
- BÉNARD (J.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 13, 511.
- BOLDYREV (V.V.). — D'après *Doklady 7-i Nauch. Konf. Posryaschen 40 Letiyu Velikov Oktyabr. Sats Revolyutsii*, Tomsk Univ., 1957, n° 2, 144-145 ; referat. *Zhur. Met.*, 1958, Ex. n° 21957.
- BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.) et TELLER (E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- BURRIEL MARTI (F.) et GARCIA CLAVEL (M.E.). — *Troisième Réunion Internationale sur la Réactivité des Solides*, Madrid, 1957, p. 211.
- CABANE (J.) et BÉNARD (J.). — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, 250, 218 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, 250, 331 ; — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 36.
- MC CARTNEY, TEMPLETON (L.K.) et PASK (J.A.). — *IV^e Symposium International sur la Réactivité des Solides*, Amsterdam, 1960, p. 672.
- CASTAING (R.). — *Advances in Electronic*, 1960, 13, 317.
- DOLIQUE (A.). — *Chim. Anal.*, 1950, 32, 61-65.
- DUVAL (C.). — *Inorganic thermogravimetric analysis*. (Elsevier, 1953.)
- EROFEEV (B.V.). — *IV^e Symposium International sur la Réactivité des Solides*, Amsterdam, 1960, p. 273.
- FORESTIER (H.) et HAASSER (C.). — *C.R. Acad. Sci.*, 1947, 225, 188 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1947, 225, 240 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1948, 227, 123.
- FORESTIER (H.), HAASSER (C.) et ESCARD-LONGUET (J.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D 146-152.

- FORESTIER (H.) et KIEHL (J.P.). — *C.R. Acad. Sci.*, 1949, 229, 47 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1949, 229, 197 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1950, 230, 2288 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1951, 232, 1664.
- GERDANIAN (P.) et DODE (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1348.
- GUÉRIN (H.). — Contribution à l'étude des arsénates alcalino-terreux. (*Thèse Doct. ès Sci. Phys.*, Paris, 1937.)
- GUIOCHON (G.). — *Chim. et Ind.*, 1960, 84, n° 5.
- HACKSPILL et WOLF. — *C.R. Acad. Sci.*, 1937, 204, 1820.
- HAXEL (J.), MATTRAT (P.), BASTICK (M.) et GUÉRIN (H.). — *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 466.
- HEDVALL (J.) et OLSSON. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1939, 243, 237.
- HEDVALL (J.) et GUNTHER. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1943, 251, 305.
- HENRICH (G.). — *Zeitch. für Electrochem.*, 1954, 58, 183-196.
- JACQUE (L.), GUIOCHON (G.) et GENDREL (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1061.
- KIEHL (J.P.). — *C.R. Acad. Sci.*, 1951, 232, 1666 ; — *C.R. Acad. Sci.*, 1952, 234, 943.
- KLYASHTORNYI (M.I.). — *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim i Khim Teknol.*, 1960, 3, 494.
- LAHRER. — *Journal de Chimie Physique*, 1960, 160, 1107-1108.
- LANDER. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 892.
- LAURENT (J.F.) et BÉNARD (J.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, 3, 7 ; — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, 7, 218.
- MONCEL (M.) et GUÉRIN (H.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1660.
C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 175.
- MONTEL (G.). — *Troisième Réunion Internationale sur la Réactivité des Solides*, Madrid, 1957, p. 521.
- RUSHTON (J.H.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 111 ; 1953, 45, 93 ; 1955, 47, 582 ; 1956, 48, 552 ; 1957, 49, 11530 ; 1958, 50, 11478 ; 1960, 52, 543 ; 1961, 53, 765.
- TRAMBOUZE et SILVENT. — *IV^e Symposium International sur la Réactivité des Solides*, Amsterdam, 1960, p. 549.
- WEYL (W.A.). — *X^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay*. (Bruxelles, R. Stops éd., 1956, p. 401.)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 — Méthodes employées. Appareils utilisés	11
— <i>Thermogravimétrie</i>	11
— <i>Réaction en couche mince</i>	14
— <i>Analyse thermique différentielle</i>	16
— <i>Microsonde électronique du Professeur CASTAING</i>	17
— <i>Diagrammes de rayons X</i>	20
— <i>Mesure des surfaces réelles</i>	20
CHAPITRE 2 — Etude de la vitesse globale. Mise en évidence et étude sommaire des facteurs physiques qui influent sur cette vitesse	21
— <i>Mélanges de départ</i>	22
— <i>Etude de la vitesse globale</i>	24
— <i>Etude de l'influence des facteurs provenant de chaque produit pris séparément</i>	26
— <i>Facteurs provenant du mélange des deux produits</i>	38
— <i>Facteurs indépendants des produits</i>	40
CHAPITRE 3 — Généralisation de la réaction. Influence de la taille des anions et des cations	47
— <i>Existence et stabilité des produits de réaction</i>	47
— <i>Influence de la taille de l'anion et de la charge du cation du sel I</i> . .	48
— <i>Influence de la taille et de la charge du cation du sel I et du carbonate</i>	50
— <i>Etude de quelques cas particuliers</i>	54
— <i>Produits formés - Conclusion</i>	55

CHAPITRE 4 — Recherche du mécanisme. Détermination des paramètres cinétiques de la réaction	59
— <i>Recherche du mécanisme</i>	60
— <i>Détermination des paramètres cinétiques</i>	72
CONCLUSIONS	87
BIBLIOGRAPHIE	91

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Principe des réactions dans l'état solide

Vu et approuvé :

Paris, le 30 mars 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

